

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**Acoplamento oxidativo de metano
sobre catalisadores de Li/MgO-SiO₂**

Autor: Emerson Martim

Orientador: Gustavo Paim Valença

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Fevereiro 2003

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	
TITULO	UNICAMP
Nº	M362a
V	EX
TOMBO BC	54708
PROC.	124703
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	22/07/03
Nº CPD	

BIBID. 296184

CM00186321-3

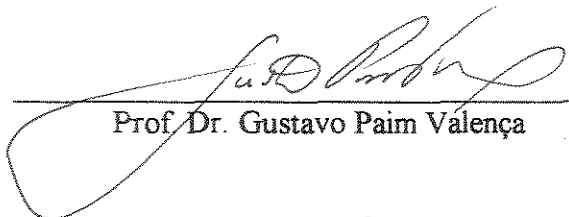
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M362a Martim, Emerson
Acoplamento oxidativo de metano sobre catalisadores de Li/MgO-SiO₂ / Emerson Martim. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.


Orientador: Gustavo Paim Valença.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Gás natural. 2. Metano. 3. Oxidação. 4. Óxido de magnésio. 5. Catalisadores. I. Valença, Gustavo Paim. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida por Emerson Martim e aprovada em 27 de fevereiro de 2003
pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:



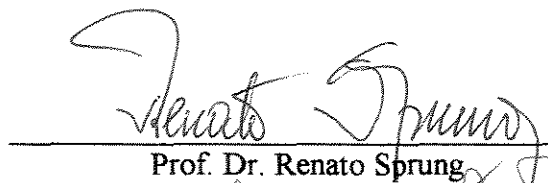
Prof. Dr. Gustavo Paim Valença



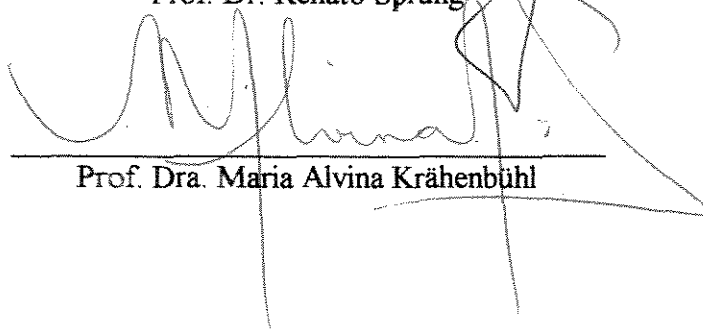
Prof. Dra. Regina Weinschutz



Prof. Dr. Messias Borges Silva

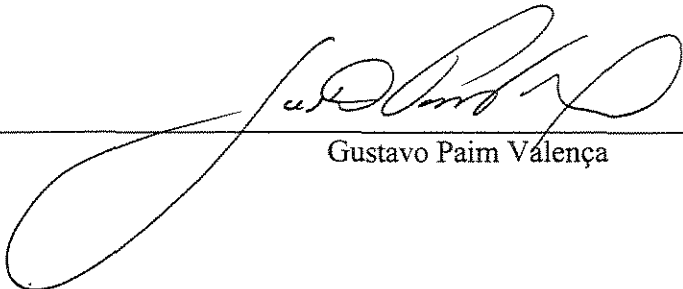


Prof. Dr. Renato Sprung



Prof. Dra. Maria Alvina Krähenbühl

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química



Gustavo Paim Valença

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ter sido concluído sem a ajuda de diversas pessoas, às quais presto meus agradecimentos:

Ao grande arquiteto do Universo por mais esta oportunidade.

À Unicamp, pela oportunidade de ter desenvolvido este trabalho de doutorado em suas dependências; pela oportunidade de ter feito parte da Congregação da FEQ, como representante discente e pela oportunidade de ter participado do PECD (Programa de Estágios de Capacitação Docente), momento de minha vida em que tive a certeza que querer seguir carreira acadêmica.

Ao professor Dr. Gustavo Paim Valença pela orientação, ajuda, incentivo e amizade.

A meus pais, minha irmã e meu cunhado pelo incentivo em todos os momentos de minha vida.

À minha noiva Nelisa, pelo amor e compreensão.

Aos professores da FEQ pelos ensinamentos passados.

À professora Dra. Liliane Lona Batista pela orientação no PECD.

Ao professor Dr. Fábio Ribeiro da Worcester Polytechnic Institute pelo incentivo e compreensão.

Aos amigos Robson e Ida Monteiro pela ajuda nos momentos difíceis.

Aos professores Dr. Nei Hansen de Almeida, Dr. Marco Antônio Busetti de Paula, Dr. Edson Pinheiro de Lima, Dra. Nery Nishimura Lima, Dra. Adenise Lorenci e Dr. Eduardo César Dechechi pela amizade e pelas oportunidades oferecidas.

Aos amigos do laboratório: Regina, Fabiana, Juan, João Batista, Géssie, Adriana, Emerson Sarmiento, Emerson Pires, Ricardo Chimentão, Rosiléia, Antenor e Sandra pela ajuda e companheirismo.

Ao técnico Luiz Carlos Ferracin pela ajuda na realização das últimas análises.

Aos funcionários da Unicamp, pela convivência nestes 8 anos.

À CAPES e à FAPESP (projeto 98/00371-7) pela ajuda financeira.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a reação de acoplamento oxidativo de metano sobre catalisadores de Li/MgO-SiO₂. Estudou-se a influência do teor de lítio e das propriedades ácido-básicas do óxido misto MgO-SiO₂ na reação que se desenvolveu com uma razão de gases na alimentação de N₂:CH₄:O₂ igual a 10:5:1, com o reator à temperatura de 1070K e pressão ambiente. Os óxidos mistos foram preparados por co-precipitação, com razões nominais Si/Mg iguais a 0; 0,0625; 0,125; 0,25; 0,5 e 1. A adição da solução de Li₂CO₃ se processou pelo método de impregnação incipiente, em diferentes concentrações de lítio, de forma a atingir 0,125; 0,25; 0,5 e 1,0 %Li. Os sólidos preparados foram caracterizados por difração de raios-X, análise termogravimétrica e termodiferencial, medida de área superficial BET e volume de poros, quimissorção de CO₂. Constatou-se que para sólidos preparados a partir do óxido misto MgO-SiO₂, há formação de um novo composto, MgSiO₃. Na reação de acoplamento oxidativo de metano, quanto maior o teor de magnésio no sólido precursor (mais básico o sólido), maior é a conversão de metano e a seletividade em C₂ (C₂H₄ e C₂H₆). Por outro lado, o catalisador que apresenta uma relação equimolar Mg:Si foi o que obteve maior atividade areal, atribuída à presença de MgSiO₃ no precursor, conforme constatado na caracterização, além deste sólido apresentar menor desativação. Desenvolveu-se um procedimento para avaliar as etapas mais importantes da reação, mostrando que CO é formado preferencialmente do C₂H₄ e não do CH₄. Desenvolveu-se um procedimento que mostrou que a temperatura real do leito catalítico está bem acima da temperatura real do forno.

Palavras chave: Acoplamento oxidativo de metano, óxido misto, Li/MgO-SiO₂, modelagem matemática do reator

ABSTRACT

The oxidative coupling of methane on Li/MgO-SiO₂ catalyst was studied in this work. The influence of lithium and acid-basic properties of mixed oxide of MgO-SiO₂ were studied in this reaction, with reactant gas mixture containing N₂, CH₄ and O₂ with a volumetric ratio of 10:5:1. The overall flow rate were 96 cm³ min⁻¹, with the reactor at 1070K and ambient pressure. The mixed oxides were prepared by the co-precipitation method, with nominal ratios Si/Mg of 0; 0.0625; 0.125; 0.25; 0,5 and 1.0. Lithium was added as an aqueous solution of Li₂CO₃ by the incipient wetness method, with lithium concentration of 0.125; 0.25; 0.5 and 1.0%. The solids were characterized by ray-X diffraction, CO₂ chemisorptions and thermogravimetric and thermodifferential analysis and BET surface area. MgSiO₃ was observed on the mixed oxides of MgO-SiO₂. Both the methane conversion and selectivity to C₂ (C₂H₄ and C₂H₆) increased as the ratio Mg:Si in the solids. On the other hand, the solid with ratio Si/Mg = 1 had the largest catalytic activity, attributed the presence of MgSiO₃ in the precursor solid, observed in the characterization. A work was development to study the reactions steps, showing that CO is formed preferentially of C₂H₄. In another work, a development showed that bed catalytic real temperature is more than reactor temperature.

Key words: Oxidative coupling of methane (OCM), mixed oxides, Li/MgO-SiO₂, reactor mathematical modeling

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Gás Natural	4
2.2 Transporte do gás natural	6
2.2.1 Gasodutos	6
2.2.2 Navios Criogênicos	9
2.2.3 Compostos derivados	9
2.3 Conversão de metano a outros compostos	9
2.3.1 Rotas alternativas para transformação do metano	9
2.3.1.1 Conversão indireta via gás de síntese	10
2.3.1.1.1 Síntese de Fisher-Tropsch	11
2.3.1.1.2 Metanol e álcoois mistos	11
2.3.1.1.3 Produtos oxigenados a destilados e gasolina	11
2.3.1.1.3.1 Metanol em gasolina (MTG)	11
2.3.1.2 Conversão direta do metano	12
2.3.1.2.1 Acoplamento redutivo	13
2.3.1.2.2 Conversão oxidativa direta	14
2.3.1.2.3 Oxidação parcial a metanol/formaldeído	14
2.3.1.2.4 Acoplamento Oxidativo de Metano (OCM)	15
2.4 Mecanismo de reação	16
2.4.1 A oxidação de metano	16
2.4.2 Quimissorção de O ₂	22
2.4.3 Papel da acidez e basicidade do catalisador	26
2.4.4 Reação de OCM sobre o catalisador Li/MgO	26

2.4.5 Efeito do suporte	32
2.4.6 O sólido precursor MgO-SiO ₂	36
2.5 Compostos químicos	37
2.5.1 Lítio	37
2.5.1.1 Propriedades químicas	38
2.5.1.2 Propriedades físicas	38
2.5.1.3 Análise do lítio	39
2.5.2 Carbonato de Lítio	39
2.5.3 Silicatos de lítio	40
2.5.4 Óxido e hidróxido de magnésio	40
2.5.5 Sílica (SiO ₂)	42
2.6 Digestão dos óxidos mistos	42
2.6.1 Digestão com HCl	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 Descrição da preparação dos catalisadores	44
3.1.1 Preparação dos Suportes	44
3.1.2 Determinação do ponto úmido	46
3.1.3 Impregnação com lítio	46
3.2 Caracterização dos sólidos	47
3.2.1 Difração de raios-X (DRX)	47
3.2.2 Fisissorção de N ₂	47
3.2.3 Quimissorção de CO ₂	48
3.2.4 Análises Termogravimétrica e Termodiferencial	48
3.2.5 Determinação do teor de lítio	49

3.3 Sistema Operacional	49
3.4 Obtenção de dados cinéticos	52
3.4.1 Análise dos catalisadores	52
3.4.2 Medida da energia de ativação	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1 Preparação dos precursores	54
4.1.1 Caracterização por difração de raios-X (DRX)	54
4.1.2 Área Superficial BET	69
4.1.3 Quimissorção de CO ₂	69
4.1.4 Isotermas de Adsorção de N ₂	76
4.1.5 Análise Termogravimétrica	86
4.2 Caracterização dos óxidos mistos	86
4.3 Caracterização dos sólidos com lítio	95
4.3.1 Determinação do ponto úmido dos óxidos mistos	95
4.3.2 Difração de raios-X	97
4.3.3 Fisissorção de N ₂	97
4.3.4 Análises termogravimétrica e termodiferencial	101
4.4 Reação de acoplamento oxidativo de metano	115
4.4.1 Reação Química	115
4.4.1.1 Conversão	116
4.4.1.2 Métodos de Cálculo da conversão de CH ₄	124
4.4.1.3 Seletividade	124
4.4.2 Desativação	136
4.4.3 Graus de avanço (ξ_i)	149

4.5 Análises de Espectrometria de emissão ótica	165
4.6 Medida da área superficial com Criptônio	167
4.7 Análise térmica do Reator	169
 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	 180
5.1 Conclusões	180
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	181
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 182
APÊNCICE	190
Calor isostérico de adsorção	193
Procedimento de Cálculo	194
Cálculo da conversão de metano	196
Cálculo da conversão de O ₂	197
Taxa de reação	197
Desativação dos catalisadores	199

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do Gás Natural proveniente da Bolívia

Tabela 2 – Oferta de Gás Natural para a Região Sul / Sudeste (milhões m³/dia)

Tabela 3 – Entalpia e energia livre das principais reações envolvendo CH₄

Tabela 4 - Energia Livre de Gibbs

Tabela 5 – Volume de uma monocamada em função da temperatura de calcinação de MgO

Tabela 6 – Dados experimentais da fisissorção de N₂ tratados em diferentes condições de tempo e temperatura de calcinação e tempo de armazenamento.

Tabela 7 – Capacidade de absorção de água nos suportes

Tabela 8 – Constantes de decaimento – Modelo de 1º Ordem

Tabela 9– Constantes de decaimento – Modelo de 2º Ordem

Tabela 10 – Razão entre os graus de avanço para os catalisadores 1Li e 0,5 Li suportados em 0Si/Mg

Tabela 11– Razão entre os graus de avanço para os catalisadores 1Li 0Si/Mg e 1 Li 1Si/Mg

Tabela 12 – Teor de Lítio (%) das amostras

Tabela 13 – Área Superficial BET dos sólidos

Tabela 14 -Composição molar das correntes de entrada e saída do catalisador 0,5Li 0Si/Mg

Tabela 15 – Constantes da equação de Cp

Tabela 16 – Temperatura em função do fluxo de calor para catalisador 0,5 Li 0Si/Mg

Tabela 17 -Composição molar das correntes de entrada e saída do catalisador 0,5Li 0Si/Mg

Tabela 18 – Temperatura em função do fluxo de calor para catalisador 0,5 Li 0Si/Mg

Tabela 19 – Composição molar das correntes de entrada e saída –catalisador 0,5 Li 1Si/Mg

Tabela 20 – Temperatura em função do fluxo de calor para catalisador 0,5 Li 1Si/Mg

Tabela 21 - Ângulos 2θ e intensidades relativas dos principais planos de difração de raios-X, segundo JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas de formação de CO_x a partir da oxidação de CH_4 pela reação de OCM

Figura 2 - Fluxograma das etapas de preparação dos catalisadores

Figura 3 - Representação esquemática da instalação experimental

Figura 4 - Difractogramas de raios-X do sólido 670-1-0 antes e após à calcinação

Figura 5 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calcinado a 670 K por 1 h: influência do tempo de armazenamento: 1 dia, 3 dias e 40 dias

Figura 6 - Influência do tempo de calcinação na estrutura do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calcinado a 770 K por: 1 h, 6 h e 24 h

Figura 7 - Influência da adição de água pelo método de impregnação incipiente na estrutura do sólido 670-1-40: antes da adição de água e após adição de água

Figura 8 - Influência da temperatura de calcinação na estrutura do sólido $\text{Mg}(\text{OH})_2$ imediatamente após a calcinação por 1 h na temperatura de 670 K, 770 K e 870 K

Figura 9 - DRX da amostra 870-1-50 antes e após a adição de água pelo método de impregnação incipiente

Figura 10 - DRX da amostra 870-24-50 antes e após a adição de água pelo método de impregnação incipiente

Figura 11 - DRX amostra 1070-12-0 antes e após adição de água pelo método de impregnação incipiente.

Figura 12 - Influência da adição de etanol pelo método de impregnação incipiente ao sólido 670-1-90: antes da adição e após adição do etanol

Figura 13 - Influência da razão etanol/(etanol+água) na solução de lavagem dos precursores: 20% etanol, 50% etanol e 100% etanol

Figura 14 - Influência da razão etanol / (etanol+água) na solução de impregnação do sólido $\text{Mg}(\text{OH})_2$: antes da impregnação, 0% de etanol, 10% de etanol, 50% de etanol e 100% etanol

Figura 15 – Influência do tempo de calcinação na área superficial BET do sólido $\text{Mg}(\text{OH})_2$ armazenado por 40 dias após a calcinação nas temperaturas de 670 K, 770 K e 870 K

Figura 16 - Influência do tempo de armazenamento na área superficial BET das amostras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calcinadas por 24 h nas temperaturas de 670 K , 770 K e 870 K

Figura 17 – Isotermas de adsorção de CO_2 do sólido 770-6 nas temperaturas de 298 K, 323 K, 373 K, 423 K, 473 K, 523 K, 673 K e 723 K

Figura 18 – Isóbaras do volume de CO_2 adsorvido pelo sólido 770-6 em função da temperatura nas pressões de 0,013 bar, 0,040 bar, 0,067 bar, 0,133 bar, 0,267 bar, 0,400 bar, 0,533 bar, 0,600 bar, 0,667 bar

Figura 19 – Calor isostérico de adsorção (Q_{st}) em função do grau de cobertura (θ) de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calcinado a 670 K, 770 K, 870 K e 1070 K

Figura 20 – Isoterma de adsorção de N_2 a 77 K do sólido 870-24-0 na adsorção e na dessorção

Figura 21 – Isotermas de adsorção de N_2 a 77 K do sólido 670-1-0 na adsorção e na dessorção e do sólido 870-24-0 na adsorção e na dessorção

Figura 22 – Volume dos poros de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ armazenado por 40 dias, em função do tempo de calcinação a 770 K e 870 K

Figura 23 – Diâmetro médio dos poros de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em função do tempo de tratamento nas temperaturas de 770 K e 870 K

Figura 24 – Volume dos poros de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em função do tempo de armazenamento, calcinado por 24 h a 670 K, 770 K e 870 K

Figura 25 – Efeito da temperatura de calcinação na área superficial BET, para $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calcinado por 24 h e imediatamente realizada a análise

Figura 26– Volume dos poros em função da temperatura de calcinação pelo período de 24 h e imediatamente realizada a análise

Figura 27 – Diâmetro médio dos poros das partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em função da temperatura de calcinação pelo período de 24 h e imediatamente realizada a análise

Figura 28 - Análise termogravimétrica dos suportes anterior às etapas de calcinação e adição de lítio: 0Si/Mg, 0,25Si/Mg, 1Si/Mg, 4Si/Mg e 0Mg/Si

Figura 29 – DRX dos óxidos mistos precursores, anterior à etapa de calcinação: 0,0 Si/Mg, 0,25 Si/Mg, 0,5 Si/Mg e 1,0 Si/Mg

Figura 30 – DRX do sólido precursor 1Si/Mg anterior à etapa de calcinação, preparado a 298 K (B) e 333 K (A)

Figura 31 – DRX dos sólidos precursores após a etapa de calcinação: 0,0 Si/Mg (A), 0,25 Si/Mg (B), 0,5 Si/Mg e 1,0 Si/Mg

Figura 32 - DRX do sólido 0 Si/Mg antes e após a etapa de calcinação

Figura 33 - XRD do sólido 1 Si/Mg anterior e posterior à etapa de calcinação

Figura 34 – Volume de CO₂ adsorvido em função da pressão com razão 0Si/Mg e tratados a 570 K, 770 K e 1020 e sólidos com razão 1Si/Mg tratados a 570 K, 770 K e 1020 K

Figura 35 – Calor isostérico de adsorção de CO₂ (Q_{st}) em função do grau de cobertura (θ) dos sólidos com razão 0Si/Mg e 1Si/Mg

Figura 36 - DRX do sólido 0,125 Li 0Si/Mg e do sólido 1Li 0Si/Mg

Figura 37 – DRX dos sólidos 0,125Li 1Si/Mg e 1Li 1Si/Mg

Figura 38 - Área superficial BET dos sólidos precursores e dos sólidos com 0,125 Li e 1 Li

Figura 39 - Análise termogravimétrica dos sólidos com diferentes teores de lítio suportadas no precursor 0Si/Mg: 0Li, 0,5Li, 1 Li, 2 Li e 4 Li

Figura 40 - Análise termogravimétrica dos sólidos com diferentes teores de lítio suportadas no precursor 0,25Si/Mg: 0Li, 0,25Li, 0,5 Li, 1Li

Figura 41 - Análise termogravimétrica dos sólidos com diferentes teores de lítio suportadas no precursor 1Si/Mg: 0Li, 0,125Li, 0,25 Li, 0,5 Li e 1 Li

Figura 42 - Análise termogravimétrica dos sólidos com 0,125 Li suportados nos sólidos 0 Si/Mg, 0,25 Si/Mg, 0,5 Si/Mg, 4 Si/Mg e 0 Mg/Si

Figura 43 - Análise termogravimétrica dos sólidos com 0,25 Li suportados nos precursores 0 Si/Mg, 0,25 Si/Mg, 0,5 Si/Mg, 4 Si/Mg e 0 Mg/Si

Figura 44 - Análise termogravimétrica dos sólidos com 1 Li suportados nos precursores 0 Si/Mg, 0,25 Si/Mg, 0,5 Si/Mg, 4 Si/Mg e 0 Mg/Si

Figura 45 - Análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no sólido 0Si/Mg: 0,125Li, 0,25 Li, 0,5 Li e 1 Li

Figura 46 - Análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no precursor 0,25Si/Mg: 0,125Li, 0,25 Li, 0,5 Li e 1 Li

Figura 47 - Análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados em 1Si/Mg: 0,125 Li, 0,25 Li, 0,5 Li e 1,0 Li

Figura 48 - Análise termodiferencial para os sólidos com 0,125 Li suportados em 0 Si/Mg, 0,25 Si/Mg, 1 Si/Mg, 4 Si/Mg e 0Mg/Si

Figura 49 – Conversão de CH_4 e O_2 para o catalisador 0,25 Li 0Si/Mg em função da temperatura de reação

Figura 50 – Conversão de O_2 e CH_4 em função do tempo na temperatura de reação de 1070 K para o catalisador 0,25 Li 0Si/Mg

Figura 51 – Conversão de O_2 e CH_4 em função da temperatura de reação para o catalisador 0Li 0Si/Mg

Figura 52– Conversão de O_2 e CH_4 em função do tempo de reação a 1070 K para o catalisador 0Li 0Si/Mg

Figura 53 – Efeito da razão Si/Mg do precursor na conversão de metano para os catalisadores com 1Li na temperatura de 1070 K: 0 Si/Mg; 0,0625 Si/Mg; 0,125 Si/Mg; 0,25 Si/Mg e 1 Si/Mg

Figura 54 – Efeito do teor de lítio suportado no sólido 0 Si/Mg na conversão de CH_4 na temperatura de 1070 K com os seguintes teores de lítio: 0 Li; 0,25 Li; 0,5 Li e 1 Li

Figura 55 – Conversão de CH_4 calculado a partir da alimentação inicial e saída e a partir do balanço molar para o carbono para o catalisador 1Li 0Si/Mg a 1070 K

Figura 56 – Seletividade em função da temperatura para o catalisador 0,25Li 0Si/Mg: C_2H_6 , C_2H_4 , CO_2 , CO e C_2

Figura 57 – Seletividade em função do tempo na temperatura de reação de 1070 K para o catalisador 0,25 Li 0Si/Mg: C_2H_6 , C_2H_4 , CO_2 , CO e C_2

Figura 58 – Seletividade em função da temperatura para o catalisador 0Li 0Si/Mg: C₂H₆, C₂H₄, CO₂, CO e C₂

Figura 59 – Seletividade em função do tempo de reação a 1070 K para o catalisador 0Li 0Si/Mg: C₂H₆, C₂H₄, CO₂, CO e C₂

Figura 60 – Efeito da razão Si/Mg do precursor na seletividade a CO para os catalisadores com 1Li na temperatura de 1070 K: 0 Si/Mg; 0,0625 Si/Mg; 0,125 Si/Mg; 0,25 Si/Mg e 1 Si/Mg

Figura 61 – Efeito da razão Si/Mg do precursor na seletividade a CO₂ para os catalisadores com 1Li na temperatura de 1070 K: 0 Si/Mg; 0,0625 Si/Mg; 0,125 Si/Mg; 0,25 Si/Mg) e 1 Si/Mg

Figura 62 – Efeito da razão Si/Mg do precursor na seletividade a C₂H₄ para os catalisadores com 1Li na temperatura de 1070 K: 0 Si/Mg; 0,0625 Si/Mg; 0,125 Si/Mg; 0,25 Si/Mg e 1 Si/Mg

Figura 63 – Efeito da razão Si/Mg do precursor na seletividade a C₂H₆ para os catalisadores com 1Li na temperatura de 1070 K: 0 Si/Mg; 0,0625 Si/Mg; 0,125 Si/Mg; 0,25 Si/Mg e 1 Si/Mg

Figura 64 – Efeito do teor de lítio suportado no sólido 0 Si/Mg na seletividade em CO na temperatura de 1070 K com os seguintes teores de lítio: 0 Li; 0,25 Li; 0,5 Li e 1 Li

Figura 65 – Efeito do teor de lítio suportado no sólido 0 Si/Mg na seletividade em CO₂ na temperatura de 1070 K com os seguintes teores de lítio: 0 Li; 0,25 Li; 0,5 Li e 1 Li

Figura 66 – Efeito do teor de lítio suportado no sólido 0 Si/Mg na seletividade em C₂H₆ na temperatura de 1070 K com os seguintes teores de lítio: 0 Li; 0,25 Li; 0,5 Li e 1 Li

Figura 67 – Efeito do teor de lítio suportado no sólido 0 Si/Mg na seletividade em C₂H₄ na temperatura de 1070 K com os seguintes teores de lítio: 0 Li; 0,25 Li; 0,5 Li e 1 Li

Figura 68 – Modelo de desativação de segunda ordem para o catalisador 1 Li 1 Si/Mg

Figura 69 – Modelo de desativação de primeira ordem para o catalisador 1 Li 1 Si/Mg

Figura 70 – Modelo de desativação de primeira ordem para o catalisador 1 Li 0 Si/Mg

Figura 71 – Modelo de desativação de segunda ordem para o catalisador 1 Li 0 Si/Mg

Figura 72 – Desativação de segunda ordem para os catalisadores com 1 Li suportados nos sólidos com razão Si/Mg: 0, 0,0625; 0,125; 0,25 e 1

Figura 73 – Desativação de primeira ordem para os catalisadores com 1 Li suportados nos sólidos com razão Si/Mg: 0; 0,0625; 0,125; 0,25 e 1

Figura 74– Desativação de segunda ordem para catalisadores suportados em 0Si/Mg com 0 Li, 0,25 Li e 0,5 Li

Figura 75– Desativação de primeira ordem para catalisadores suportados em 0Si/Mg com 0 Li , 0,25 Li e 0,5 Li

Figura 76 – Possível esquema reacional para reação de OCM

Figura 77 - Graus de avanço para o catalisador 0,5 Li 0Si/Mg em função da temperatura de reação

Figura 78 - Graus de avanço para o catalisador 1 Li 0Si/Mg em função do tempo a 1070 K

Figura 79 - Graus de avanço em função da conversão de CH₄ para o catalisador 0,5 Li 0Si/Mg a 1070 K

Figura 80 - graus de avanço em função da conversão de CH₄ para o catalisador 0,5 Li 0Si/Mg a 1070 K

Figura 81 - Graus de avanço para o catalisador 1 Li 1Si/Mg em função do tempo

Figura 82 - Curva de calibração para o metano

Figura 83 – Correntes de entrada e saída do reator e seus componentes

NOMENCLATURA

A - fator pré-exponencial

a(t) - atividade catalítica, dependente do tempo;

ATD - análise termodiferencial

ATG - análise termogravimétrica

b - constante da equação de Langmuir

C_{p_i} - calor específico do componente i [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]

C_A - concentração molar do reagente A [mol.L^{-3}]

C_{A0} - concentração molar do reagente A na entrada do reator [mol.L^{-3}]

C_i - concentração em fase gasosa de reagentes, produtos ou contaminantes

CR- coeficiente de ajuste de reta da equação de Langmuir

DRX - difração de raios-X

E - energia de ativação [J mol^{-1} ou $\text{m L}^2 \text{t}^{-2} \text{mol}^{-1}$]

EPR - Ressonância de elétrons paramagnéticos

ESR - Ressonância de elétrons spin

F_A - vazão molar do reagente A [mol.t^{-1}]

F_{A0} - vazão molar do reagente A na entrada do reator [mol.t^{-1}]

FID - detector de ionização de chama

H_i - entalpia do componente i [$\text{m L}^2 \text{t}^{-2} \text{mol}^{-1}$]

ICP-OES - Espectroscopia de emissão óptica com acoplamento induzido

k(T) - constante da taxa de reação específica, dependente da temperatura;

k_d - constante de decaimento específica

n_A - número de mols do reagente A no reator [mol]

n_{A0} - número de mols do reagente A na entrada do reator [mol]

OCM - acoplamento oxidativo de metano

P - pressão total do sistema [$\text{m L}^{-1} \text{t}^{-2}$]

PCS - Poder calorífico superior

Q - fluxo de calor cedido ao reator [$\text{m L}^2 \text{ t}^{-3}$]

Q_{st} - calor isostérico de adsorção [J mol^{-1} ou $\text{m L}^2 \text{ t}^{-2} \text{ mol}^{-1}$]

R - constante universal dos gases [$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ou $\text{m.L}^2.\text{t}^{-2}.\text{T}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]

r_A - taxa média da reação do componente A [$\text{mol.t}^{-1}.\text{L}^{-3}$]

T - temperatura do sistema [T]

T_0 - temperatura do inicial sistema [T]

TCD - detector de condutividade térmica

v - vazão volumétrica [$\text{L}^3.\text{t}^{-1}$]

V_M - volume de uma monocamada [L^3]

w- massa de catalisador [m]

x - número médio de H na mistura C_2H_6 e C_2H_4

X_A - conversão do reagente A [adimensional]

y_A - fração molar do componente A na mistura [adimensional]

Θ - grau de cobertura (adimensional)

2Θ - ângulo

τ - volume etanol / volume etanol + água [adimensional]

ξ - grau de avanço

INTRODUÇÃO

Metano é o principal componente do gás natural. Sua importância como fonte energética e química do século XXI resulta do aumento das descobertas de reservas mundiais de gás natural. Esta expectativa cresce à medida que há um esgotamento das reservas de óleo e torna-se evidente a influência dos efeitos dos compostos derivados de petróleo sobre o meio ambiente. Se a resistência pública para a energia nuclear continuar forte, gás natural provavelmente será a mais importante fonte de energia deste século.

Gás natural seco tem uma produção mundial que aumenta cerca de 2% por ano e as reservas constituem mais de 60 anos de produção corrente, contra 44 anos de óleo cru. Além do gás seco, também pode ser encontrado com o petróleo (gás associado), quando freqüentemente contém hidrocarbonetos C_2-C_4 , fração conhecida como GLP, ou gás liquefeito de petróleo. Até algum tempo atrás, este gás era queimado no topo de colunas de destilação. Atualmente tem sido usado na reinjeção nos poços de petróleo ou recuperado para uso posterior.

As reservas de gás natural estão estimadas em $1,464 \times 10^{14} \text{ m}^3$, sendo que a maioria desta quantidade está localizada longe dos centros consumidores. Desta forma, o transporte do gás natural torna-se um item importante nos custos para utilização deste gás.

Como gás permanente, metano não pode ser liquefeito com o aumento de pressão, mas somente com refrigeração. Gás natural liquefeito tem sido transportado por barcos e através de gasodutos, mas a pressão requerida é de cerca de 80 bar.

O transporte poderia ser facilitado se fosse possível transformar o metano gasoso em um combustível líquido à temperatura e pressão ambientes, que não necessitasse de processos de compressão ou refrigeração. Se fosse transformado em hidrocarbonetos de massa molecular de cerca de 100 g mol^{-1} , o volume ocupado pelo gás reduzir-se-ia a 0,1% de seu valor original, facilitando o transporte do gás.

Metano é uma molécula altamente estável, sendo elevada a energia necessária para se quebrar uma ligação C-H da molécula. Esta quebra de ligação é favorecida em atmosfera

oxidante, no entanto os produtos preferenciais desta reação são CO_x e água, em uma sequência de reações conhecida como oxidação total. Dependendo das condições de reação (temperatura, pressão, razão CH_4/O_2 , catalisador) a reação pode levar a metanol e formaldeído, reação conhecida como oxidação parcial de metano.

Uma outra rota para a conversão de metano, também dependente das condições de reação, é a reação de acoplamento oxidativo de metano (OCM), transformando-o em C_2 (C_2H_6 e C_2H_4), além de CO_x e água. Para que essa reação seletiva possa ocorrer, é necessária na pressão atmosférica, uma temperatura entre 970 e 1070 K e a presença de catalisadores seletivos para esta reação.

Não está claro ainda, pelo fato do assunto ser relativamente novo, qual o mecanismo da reação, já que ocorrem uma série de reações série-paralelo, em um mecanismo homogêneo-heterogêneo. Tem se constatado que óxidos com propriedades básicas favorecem a formação de C_2 , ao passo que óxidos com propriedades ácidas favorecem a oxidação total, levando preferencialmente a óxidos de carbono e água. Tem-se constatado também a rápida desativação dos catalisadores, devido à faixa de temperatura que a reação se processa ser elevada.

Um dos catalisadores mais estudados nesta reação é o Li/MgO. A conversão para CH_4 é em torno de 20%, com seletividade em C_2 na faixa de 50-60%, mas a conversão diminui drasticamente em função do tempo de reação. Uma das alternativas para diminuir esta taxa de desativação seria a presença de óxidos mistos com propriedades ácido-básicas.

Este trabalho tem como objetivo o estudo de catalisadores de lítio suportados em óxidos mistos de magnésia e sílica na reação de acoplamento oxidativo de metano. As variáveis de estudo são as diferentes razões Si/Mg e o teor de lítio destes catalisadores. Será realizado um estudo mais detalhado sobre a preparação de MgO pela técnica de co-precipitação a partir de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e NH_4OH . O sólido resultante será calcinado, sendo variáveis de estudo tempo e temperatura de calcinação. Os sólidos serão caracterizados por difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (ATG), análise termodiferencial (ATD), fisissorção de N_2 e quimissorção de CO_2 .

A etapa seguinte tem como objetivo o estudo da cinética da reação de acoplamento oxidativo de metano sobre estes catalisadores. Serão analisadas as conversões de CH_4 e O_2 , as seletividades aos produtos formados em função da temperatura de reação. Serão analisados também o comportamento dos catalisadores em função do tempo, na temperatura de 1070 K, objetivando medir a desativação dos catalisadores.

Será proposto um mecanismo de reação a partir do que se tem disponível na literatura, determinando-se as etapas mais importantes. Tal análise deverá ser realizada para os diferentes catalisadores de forma a avaliar como as propriedades dos catalisadores podem afetar as reações químicas.

A última etapa tem como objetivo tentar encontrar a temperatura real da reação, uma vez que a temperatura medida é a do forno. A temperatura do reator deve ser superior, já que a reação é exotérmica.

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Gás Natural

O gás natural é um combustível fóssil encontrado na natureza normalmente em reservatórios profundos no subsolo, associado ou não ao petróleo. O gás natural resulta da degradação anaeróbia da matéria orgânica oriunda de grandes quantidades de microorganismos que se acumulam nas águas litorâneas, e ocorreu de forma mais ativa há cerca de 500 milhões de anos (Magalhães, 1997). Por efeito da acomodação da crosta terrestre, a matéria orgânica foi soterrada em grandes profundidades e por isso, sua degradação se deu fora do contato com o ar, sob fortes pressões e elevadas temperaturas.

A formação do gás natural e petróleo continua a ocorrer na natureza. Porém como as movimentações atuais da crosta terrestre são muito escassas, a velocidade com que novas quantidades são geradas pode ser considerada desprezível. Desta forma, diz-se que estes produtos são não-renováveis. As reações que levam à formação do petróleo e do gás natural podem ser produzidas artificialmente, mas os produtos resultantes não são economicamente viáveis como os extraídos do subsolo (Abreu e Martinez, 1999).

Metano é maior constituinte do gás natural, tanto no gás natural limpo quanto no gás associado da produção de óleo cru. Dependendo do local das reservas, a fração de metano pode variar de 80 a 95%. Sua importância como principal fonte energética e química do século XXI resulta do aumento das descobertas de reservas mundiais de gás natural. Esta expectativa cresce à medida que há um esgotamento das reservas de óleo e torna-se evidente a influência dos efeitos de compostos derivados de petróleo sobre o meio ambiente. Se a resistência pública para com a energia nuclear continuar, o gás natural provavelmente será a mais importante fonte de energia do século XXI (Crabtree, 1995).

O gás natural é um combustível fóssil altamente atraente do ponto de vista ecológico. A combustão de materiais fósseis tem causado um aumento no nível de CO₂ na atmosfera, de um nível estimado de 280 ppm na era pré-industrial, para 360 ppm atuais. Se

os modelos climáticos estiverem corretos, isto pode causar um aquecimento global nas próximas décadas. A baixa razão C:H na molécula de CH_4 resulta em uma quantidade maior de energia por molécula de CO_2 liberada do que óleo (razão aproximada CH_2) ou carvão (razão aproximada, CH) durante a sua combustão (Crabtree, 1995).

Assim como o petróleo, que ao ser extraído é inicialmente destilado para separar as frações gasosas e para reduzir a quantidade de água salgada, reduzindo o teor de NaCl, o gás natural precisa sofrer tal processamento. O gás natural úmido contém metano, etano, e em menores proporções propano e outros hidrocarbonetos de maior massa molecular, além de contaminantes como nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre. Tanto o gás natural não-associado, quanto à corrente gasosa recuperada do petróleo, -gás natural úmido- contém em suspensão pequenas quantidades de hidrocarbonetos, que são líquidos nas condições ambientes, dispersas na fase gasosa e devem ser removidas com o tratamento.

O gás natural seco resultante do tratamento inicial tem um poder calorífico de $4 \times 10^4 \text{ kJ m}^{-3}$. A densidade relativa do gás é da ordem 0,55 a 0,70, em relação ao ar a 293K e 1 bar. Isto é uma característica importante, pois em caso de vazamento, o gás natural se dispersa facilmente, sendo impulsionado para grandes altitudes (Abreu e Martinez, 1999).

A produção mundial de gás natural seco aumenta cerca de 2% por ano e as reservas atuais são suficientes para mais de 60 anos de produção corrente, contra 44 anos do óleo cru. Além do gás natural seco, o gás natural também pode ser encontrado com petróleo (gás associado) quando freqüentemente contém hidrocarbonetos $\text{C}_3\text{-C}_4$, fração conhecida como GLP, ou gás liqüefeito de petróleo (Crabtree, 1995). Devido a alta pressão nos reservatórios subterrâneos, um considerável volume de gás natural ocorre dissolvido no petróleo. A solução gás/óleo é expressa como a razão entre o volume em metros cúbicos do gás dissolvido por metro cúbico de petróleo nas condições subterrâneas. Como a pressão aumenta com a profundidade, a razão gás/óleo também aumenta com a profundidade. Usualmente, um poço de gás tem razão óleo/gás maior que $2,7 \times 10^4$, enquanto que um poço de óleo apresenta uma razão menor que $2,7 \times 10^3$ (Chambers, 1999). Na bacia de Campos, os

reservatórios não estão em grandes profundidades, não sendo, portanto vocacionada para o gás natural. Esta razão óleo/gás é da ordem de 100 (Magalhães, 1997).

As reservas mundiais de gás natural são estimadas em $1,464 \times 10^{14} \text{ m}^3$, sendo que a maioria está localizada em lugares de difícil transporte. Boa parte está localizada na Europa Oriental ($5,67 \times 10^{13} \text{ m}^3$) e no Oriente Médio ($4,95 \times 10^{13} \text{ m}^3$) (Abreu, 1999). As reservas brasileiras são da ordem de $2 \times 10^{11} \text{ m}^3$, a produção da ordem de $7,3 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{ ano}^{-1}$ e consumo da ordem de $4,4 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{ ano}^{-1}$ (Revista da Petrobrás, 1995).

2.2 - Transporte do gás natural

Um dos aspectos que mais caracteriza o gás natural é a possibilidade de seu estado físico ser adaptado às condições de transporte desde a zona onde é produzido até a região onde será consumido, podendo-se destacar três alternativas principais: gasodutos, sob a forma criogênica, em navios criogênicos e sob a forma de compostos derivados.

2.2.1 - Gasodutos

O transporte por gasodutos é a solução mais utilizada. Por exemplo, nos Estados Unidos existem cerca de $5 \times 10^5 \text{ km}$ de gasodutos que atende a quase 50 milhões de clientes. No Brasil, tem-se cerca de $5 \times 10^3 \text{ km}$ de gasodutos implantado, aumentando vertiginosamente a implantação nos últimos anos, impulso dado pelo gasoduto Brasil-Bolívia (Magalhães, 1997). O gasoduto é uma tubulação onde o gás natural é introduzido sob pressão, por meio de compressores. Durante o fluxo do gás há uma perda de carga por atrito nas tubulações e a pressão cai, sendo necessárias estações de compressão em intervalos regulares para elevar a pressão e permitir a continuidade do fluxo do gás. Nos gasodutos de transporte de longa distância, as pressões usuais são da ordem de 100 a 150 bar logo após a estação de compressão, caindo ao longo do duto até cerca de 30 a 40 bar, quando deve haver outra estação de compressão. Este ciclo pode se repetir inúmeras

vezes, permitindo atingir distâncias praticamente ilimitadas. Por exemplo, um gasoduto de 4000 km leva mais de $2 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ de gás natural da Rússia até a Alemanha, com custos economicamente viáveis. Nas redes de distribuição para consumo urbano, visando a segurança nos centros urbanos, a pressão é reduzida para 5 a 6 bar nos ramais principais, e nas unidades de consumo para 0,015 a 0,030 bar (Abreu e Martinez, 1999).

A operação do gasoduto é realizada à distância, sendo monitorada por instrumentos ao longo da tubulação, seja com a comunicação por satélites, seja com fibras óticas. Esta instrumentação acompanha a variação de pressão na tubulação (para identificar eventuais perdas de gás) e também o fluxo na tubulação, inclusive as saídas nos pontos de entrega aos distribuidores (city-gates), para fins de faturamento. Nessas estações de medição e controle de pressão, normalmente não há operadores. Através do sistema de comunicação à distância, tudo é controlado de uma estação central. No caso de um acidente, válvulas automáticas bloqueiam o trecho afetado. O espaçamento entre as estações de compressão resulta de avaliações econômicas, podendo variar entre 150 e 600 km. Adota-se um diâmetro maior para o fluxo inicial previsto, com espaçamento maior das estações de compressão. À medida que o volume a transportar cresce com o aumento da demanda, introduzem-se estações intermediárias de compressão.

O gasoduto Brasil-Bolívia transporta o gás proveniente da Bolívia para atender os Estados do Mato Grosso do Sul, São Paulo e os Estados da região sul do país. Têm uma extensão total de aproximadamente 3000 km, com diâmetro da tubulação inicial de 81 cm, operando em pressões elevadas. Existem redes de distribuição que transportam volumes menores de gás em pressões menores e diâmetros da tubulação menores que o gasoduto, que levam o gás até as indústrias e centros consumidores (Abreu, 1999). O gás natural proveniente da Bolívia tem poder calorífico superior (PCS) de $3,93 \times 10^4 \text{ kJ m}^{-3}$ e apresenta a composição volumétrica mostrada na Tabela 1.

Em 1999 o consumo brasileiro de gás natural restringia-se basicamente à indústria (90%), sendo que nada era consumido para geração de energia elétrica. Há uma previsão para 2013 que altera este perfil, tornando-se: industrial (53%); geração de energia elétrica

(24%); co-geração (18%); residencial, comercial e transporte (5%). Existem projetos de integração energética da América do Sul. A Tabela 2 apresenta a possibilidade de oferta de gás natural para a região Sul/Sudeste (Química e Derivados, 1999).

Tabela 1 – Composição do Gás Natural proveniente da Bolívia

Substância	% (vol.)
Metano	91,8
Etano	5,58
Propano	0,97
i-butano	0,03
n-butano	0,02
Pentano(+)	0,1
Dióxido de carbono	0,08
Nitrogênio	1,42

Fonte: Compagás, 2001

Tabela 2 – Oferta de Gás Natural para a Região Sul / Sudeste (milhões m³ dia⁻¹)

Fonte	Atual	Futura
Campos/Merluza	9	15 a 20
Bolívia	16-18	30
Argentina	5,2	55
Gás natural liquefeito	0	10 a 20
Peru	0	20 a 30
TOTAL	30,2 a 32,2	130 a 155

Fonte: Pan American Energy

2.2.2 Navios Criogênicos

Como um gás permanente, metano não pode ser liquefeito a temperatura ambiente somente com o aumento de pressão, necessitando tanto de compressão quanto de refrigeração. Gás natural liquefeito (LNG) tem sido transportado em barcos desde 1959 (Crabtree, 1995). Ao contrário do óleo combustível, cujo custo de transporte é insignificante, o custo do transporte de gás natural é alto. O transporte de gás natural liquefeito a 111 K em navios criogênicos só costuma ser econômico para grandes volumes e distâncias. É usado onde não há possibilidade de outras alternativas. Os navios utilizados neste transporte apresentam reservatórios da ordem de $1 \times 10^5 \text{ m}^3$.

2.2.3 Compostos derivados

Outra opção de transporte é a transformação do gás natural em hidrocarbonetos líquidos à temperatura e pressão ambientes, que não necessitem de processos de compressão ou refrigeração. Daí advém o grande interesse na conversão de metano em produtos líquidos com maior comprimento da cadeia carbônica. Além disso, a qualidade dos derivados produzidos é muito boa, face à baixa ocorrência de contaminantes no gás natural. No entanto, sua competitividade somente ocorrerá para valores do petróleo acima de US\$ 35.00 barril⁻¹ (Fox, 1993).

2.3 - Conversão de metano a outros compostos

2.3.1 Rotas alternativas para transformação do metano

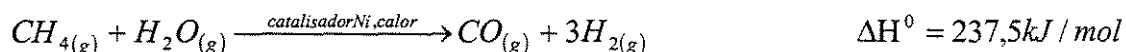
Metanol (como M-100 para máquinas a diesel ou como 85% metanol e 15% de isoparafinas (M-85)) para máquinas de combustão interna, poderia ter um importante papel no futuro (Fox, 1993). O metanol é um combustível líquido de elevado poder calorífico. No Brasil há restrições ao seu uso como combustível, por ser agressivo ao contato com a pele e

a com a visão, além do fato da sua ingestão poder causar a morte. É muito mais agressivo que o etanol, que é produzido no Brasil em grande escala. No extremo sul do Chile, onde há grandes reservas de gás natural, existe uma das maiores plantas produtoras de metanol, que é exportado principalmente para os Estados Unidos. Existem várias possibilidades de conversão de metano a outros compostos de maior massa molecular, que podem ser mais facilmente transportados.

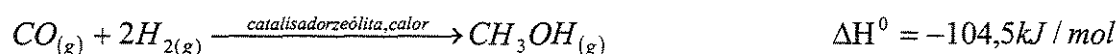
2.3.1.1 - Conversão indireta via gás de síntese

Metano pode ser transformado em gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), que posteriormente pode ser convertido em metanol ou outros hidrocarbonetos líquidos, em uma segunda etapa. A reação mais importante é a reforma a vapor em elevadas temperaturas, que é o método industrial atual mais importante de síntese de combustíveis e compostos químicos a partir do metano. Um esquema simples de reforma a vapor é apresentado a seguir:

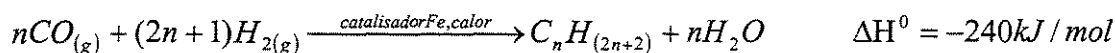
Formação de gás de síntese:



Síntese do metanol:



Síntese de Fisher-Tropsch:



2.3.1.1.1 Síntese de Fisher-Tropsch

Hidrocarbonetos podem ser produzidos a partir do gás de síntese diretamente pela reação entre CO e H₂ sobre catalisadores, em geral, de Fe ou Co. O produto é uma mistura de olefinas e parafinas ramificadas.

2.3.1.1.2 Metanol e álcoois mistos

Pelo processo de Fischer-Tropsch, a remoção de grande quantidade de calor da reação é o que diferencia entre as licenciadoras do processo. No entanto, continua o desenvolvimento de novos processos, o alto nível de atividade devido ao interesse de se ter metanol como combustível e como intermediário na produção de MTBE e gasolina MTG. Metanol é um dos 10 produtos químicos mais produzidos no mundo, com produção anual da ordem de 3×10^9 kg ano⁻¹ (Fox, 1993).

2.3.1.1.3 Produtos oxigenados a destilados e gasolina

Uma rota alternativa da Mobil para conversão de metanol em gasolina e destilados de alta qualidade ocorre em duas etapas (Mobil, 1985): conversão de metanol em olefinas leves e oligomerização de olefinas leves em gasolina. Ambas etapas utilizam o catalisador ZSM-5.

2.3.1.1.3.1 Metanol em gasolina (MTG)

Este processo foi desenvolvido pela Mobil como resposta ao choque do petróleo de 1973. Utiliza como catalisador a zeólita HZSM-5, obtendo-se uma gasolina rica em aromáticos e olefinas, com elevado índice de octano, não contendo hidrocarbonetos mais pesados do que tetrametilbenzenos. A zeólita ZSM-5, além de elevada resistência à

desativação pelo coque, apresenta seletividade de forma, com controle do tamanho molecular nesta transformação do metanol em gasolina. Como a ZSM-5 possui dois tipos de poros, os reagentes entram preferencialmente pelos poros sinusoidais de seção circular e os produtos de reação (aromáticos e isoparafinas) saem pelos poros retilíneos da seção elíptica, evitando assim fenômenos de contra-difusão.

É um processo que permite transformar alcanos leves (etano, propano) de baixo valor comercial em hidrocarbonetos aromáticos, de maior valor comercial. Devido à razões termodinâmicas, estas reações devem ser efetuadas na ausência de hidrogênio, em temperaturas elevadas. Os catalisadores devem ser bifuncionais, com uma função ácida e uma função desidrogenante, como por exemplo, platina/alumina (Figueiredo e Ribeiro, 1987). Uma planta gás natural \rightarrow metanol \rightarrow gasolina foi instalada na Nova Zelândia e operou com sucesso (Fox, 1982).

2.3.1.2 Conversão direta do metano

Todos processos considerados até aqui usam gás de síntese como intermediário. Se reforma a vapor convencional é usada, a etapa de preparação de gás de síntese representa de 54% a 70% do custo do equipamento de processo em uma planta de metanol. Uma conversão direta de metano eliminaria a necessidade de gás de síntese. O problema é que CH_4 é muito estável. Reações envolvendo metano geralmente têm uma alta energia de ativação e, uma vez ativado, é difícil parar a reação no produto desejado.

A oxidação parcial de metano produzindo compostos oxigenados, como metanol e formaldeído, gás de síntese e o acoplamento oxidativo de metano formando etano, eteno e outros hidrocarbonetos têm se desenvolvido muito rapidamente (Krylov, 1993). A seguir é apresentada uma classificação das conversões diretas (Kuo e Ketkar, 1987):

1- oxidação parcial direta (em metanol, em haletos de metila) usando oxigênio, óxido nitroso, halogênios ou usando superácidos como catalisadores (conversão eletrofílica);

2- acoplamento oxidativo (em etileno);

3- conversão direta em acetileno e outros hidrocarbonetos maiores (acoplamento redutivo): em acetileno via pirólise térmica; em acetileno usando arco elétrico ou plasma; em acetileno via oxidação parcial; em outros hidrocarbonetos maiores;

4- Outros processos como alquilação com hidrocarbonetos; ativação usando metais, óxidos metálicos ou complexos metálicos; conversão usando carvão.

Uma análise de entalpia, energia livre e análise termoquímica para as principais reações acima foi realizada e os valores estão apresentados na Tabela 3. Alguns produtos não produzem combustível líquido diretamente e isto geralmente é realizado em uma segunda etapa. Eteno, metil cloreto e metanol podem ser oligomerizados sobre ZSM-5 em hidrocarbonetos maiores (Kuo e Ketker, 1987).

2.3.1.2.1 -Acoplamento redutivo

Acetileno é um intermediário comercial produzido pela pirólise de metano, mas tem desvantagens em relação ao CH_4 por razões econômicas. A pirólise não catalítica de metano é endotérmica (44 kJ mol^{-1} metano convertido) e requer temperatura na ordem da ordem de 2000 K e pressão baixa. A formação de carbono é favorecida, mas pode ser minimizada pela redução do tempo de residência e da pressão, e pela diluição de CH_4 em H_2 . Entre 1170 e 1270 K, a pirólise de metano favorece a formação de aromáticos e etileno. Para isso, pode-se usar zeólitas para a reação direta. Catalisadores óxidos metálicos similares aos de acoplamento oxidativo de metano podem ser efetivos. H_2 é reciclado para reduzir a formação de carbono.

Tabela 3 – Entalpia e energia livre das principais reações envolvendo CH₄

Reação	Temperatura (K)	ΔH° (kJ molCH ₄ ⁻¹)	ΔG° (kJ molCH ₄ ⁻¹)
Acoplamento oxidativo			
CH ₄ + ½ O ₂ → ½ C ₂ H ₄ + H ₂ O	1070	-139	-154
CH ₄ + 1/4 O ₂ → ½ C ₂ H ₆ + ½ H ₂ O	1070	-87	-58
CH ₄ + 2 O ₂ → CO ₂ + 2 H ₂ O	1070	-801	-800
Oxidação Parcial			
CH ₄ + ½ O ₂ → CH ₃ OH	670	-126	-92
CH ₄ + O ₂ → HCHO + H ₂ O	670	-276	-291
CH ₄ + 2 O ₂ → CO ₂ + 2 H ₂ O	670	-794	-800

Fonte: Kuo e Ketker, 1987

2.3.1.2.2 Conversão oxidativa direta

Adicionando-se um agente oxidante, alteram-se as condições termodinâmicas da conversão direta de metano de tal forma que condições favoráveis de conversão podem ser encontradas em temperaturas menores do que àquelas necessárias para a conversão na ausência de oxigênio. Além disso, como a entalpia de reação na presença de oxigênio é maior do que em sua ausência, a configuração do processo será diferente. Nas reações de acoplamento oxidativo de metano, oxidação parcial de metano em metanol e oxi-hidrocloração, a conversão direta é seguida pela oligomerização do produto em hidrocarbonetos líquidos. Os hidrocarbonetos são separados por adsorção em temperaturas baixas e o gás final é reciclado para a etapa de conversão direta.

2.3.1.2.3 Oxidação parcial a metanol/formaldeído

Metano pode ser parcialmente oxidado a metanol e formaldeído entre 620 e 770 K em uma atmosfera deficiente de oxigênio. Por exemplo, metano foi convertido em metanol e formaldeído a 60 bar, com seletividades de 71% e 14%, respectivamente, para uma razão de reciclo de 200:1 (Brockhaus e Franke, 1979). Sobre o catalisador de molibdato férrico a 743 K e uma pressão de 34 bar, com uma conversão de 5,6% de CH_4 , Chellappa e Viswanath (1995) obtiveram metanol e formaldeído, com uma seletividade conjunta de 43,5%.

2.3.1.2.4 Acoplamento Oxidativo de Metano (OCM)

Uma das rotas para a conversão de metano em hidrocarbonetos com maior comprimento da cadeia carbônica é através da reação de acoplamento oxidativo (OCM).

Na ausência de O_2 a variação da energia livre para a conversão de metano em uma mistura de hidrocarbonetos com dois átomos de carbono (C_2), C_2H_6 e C_2H_4 , é maior que zero, abaixo de 1520 K e a pressão atmosférica. Na presença de O_2 , a conversão de CH_4 em C_2 torna-se termodinamicamente favorável, sendo que os produtos favorecidos são óxidos de carbono e água. Para obter produtos intermediários como C_2 ou metanol, deve-se utilizar catalisadores seletivos (Keulks e Yu, 1987). Por exemplo, Asami et al. (1986) testaram um catalisador com 5% PbO/MgO a 1020 K e pressão atmosférica, com uma conversão de 13% de metano e obtiveram uma seletividade em C_2 de 72%. Para que a reação de acoplamento oxidativo de metano em hidrocarbonetos C_2 (C_2H_6 e C_2H_4) ocorra, é necessária uma elevada temperatura. Na presença de catalisadores, esta reação ocorre na faixa entre 950 e 1100 K, região em que a seletividade em C_2 aumenta com a temperatura.

O acoplamento oxidativo de metano começou a ser desenvolvido há cerca de 30 anos. Margolis et al. (1984), quando estudaram a oxidação de metano sobre sílica-gel e zeólita NaX a 920 K, observaram que CH_4 sofre uma condensação oxidativa como a primeira etapa da conversão. O rendimento em C_2H_6 foi de 1,5 %.

Suportes ácidos, como alumina e sílica-alumina, favorecem a oxidação total do metano e inibem o acoplamento oxidativo. Suportes básicos como MgO e CaO favorecem o acoplamento oxidativo (Hinsen et al., 1984). É difícil comparar resultados de diferentes autores, pois muitos deixam de indicar importantes condições experimentais tais como o tipo e construção do reator, pressão e tempo de contato. Entretanto acredita-se que existam alguns limites superiores para o máximo rendimento (conversão \times seletividade) de hidrocarbonetos. Em baixas conversões, a seletividade em C_2 é próxima de 100%. O rendimento depende das condições experimentais e a seletividade diminui com o aumento da conversão. Alguns trabalhos obtêm uma conversão máxima de CH_4 em torno de 30% (Machida e Enyo, 1987; In, 1990).

Muitos catalisadores não são estáveis sob as condições da reação devido à remoção dos componentes ativos da estrutura e devido também ao superaquecimento durante esta reação altamente exotérmica, que resulta na sinterização do catalisador. Os catalisadores mais efetivos freqüentemente funcionam bem somente quando a mistura de gases contém baixas concentrações de CH_4 e de O_2 . Assim, a concentração de C_2 na mistura de produtos da reação é baixa, o que pode tornar difícil sua identificação (Krylov, 1993).

2.4 Mecanismo de reação

2.4.1 A oxidação de metano

A reação de acoplamento oxidativo de metano parece ocorrer segundo uma seqüência de etapas elementares que se iniciam na superfície catalítica e prosseguem em fase gasosa (Fang e Yet, 1991). Os resultados mostram que um mecanismo homogêneo-heterogêneo é comum para um grande número de óxidos e permite uma explicação de regularidades gerais de oxidação de metano (Lin et al, 1986).

Na oxidação parcial, metano é utilizado na reforma a vapor para produção de gás de síntese, utilizando o catalisador NiO/Al₂O₃ promovido com K₂O (Van Hook, J. P., 1980), segundo



e o gás de síntese é então utilizado na manufatura de metanol sobre catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃, conforme reação



que pode estar sujeito à desidratação oxidativa sobre molibdato de ferro ou de prata, para produção de formaldeído:



A etapa (1) é fortemente endotérmica e envolve considerável energia da ordem de 206 kJ mol⁻¹. É acompanhada pela reação de gás d'água e pela reação de Boudouart, que pode causar uma deposição de carbono. Esta é uma desvantagem que encoraja a busca de catalisadores ativos e seletivos para a oxidação direta ou o acoplamento oxidativo (Bielanski, A. e Haber, J., 1980).

A Tabela 4 apresenta os valores de ΔG de reações com metano. O acoplamento desidrogenativo de metano é desfavorável (reação 4) e as reações envolvendo oxigênio são termodinamicamente favoráveis (5 e 6). Entretanto uma diminuição muito grande na energia livre de Gibbs acompanha a oxidação total a CO, CO₂ e H₂O (7 e 9) e, portanto, é de se esperar que elas ocorram preferencialmente. A variação da energia livre de Gibbs da reação de acoplamento oxidativo (8) é comparável ao valor da oxidação total; o principal problema da transformação do metano é, portanto, como encontrar alta conversão sem uma conversão significativa de metano em CO₂ e H₂O. Devido ao fato de metanol e formaldeído serem mais facilmente oxidados que metano, suas oxidações subseqüentes, bem como reações paralelas de oxidação direta de metano, devem ser evitadas.

Tabela 4 - Energia Livre de Gibbs

Reação	ΔG_{700K} (kJ mol ⁻¹)	
$2 \text{ CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	+297,3	(4)
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-293,1	(5)
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-92,1	(6)
$\text{CH}_4 + \frac{3}{2} \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	-569,4	(7)
$2 \text{ CH}_4 + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	-668,6	(8)
$\text{CH}_4 + 2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-791,3	(9)

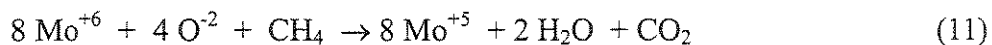
Estudos cinéticos (Axford, D.W.E. e Narrish, R.G.W., 1948) mostraram que a reação principal que contribui para o desaparecimento de formaldeído é representada pela reação:



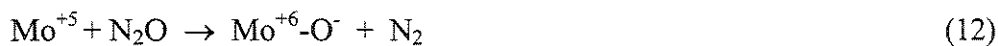
Em fase gasosa, a reação ocorre segundo uma seqüência de etapas elementares em que vários dos intermediários são radicais livres. Assim, para obter alto rendimento em metanol e formaldeído, os produtos devem ser removidos imediatamente após saírem da zona de reação. A elevadas pressões, alta vazão e baixa razão ar/metano, metanol prevalece nos produtos. Baixa pressão e menores vazões favorecem produção de formaldeído (Walker, 1964).

Um dos catalisadores estudados na oxidação de metano a metanol e formaldeído é $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ com N_2O utilizado como oxidante (Lin, R.S., Iwamoto, M., Lunsford, J. H., 1982). Seletividades de 60% em metanol foram obtidas com uma conversão de 10%. Com os reagentes na temperatura de nitrogênio líquido, CH_4 com espécies O^\cdot , obtidas pela decomposição de N_2O sobre sítios Mo^{+5} , radicais metila foram observados por ESR

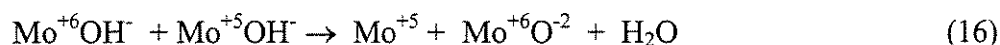
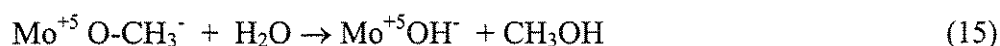
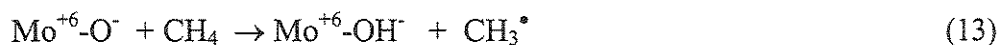
(ressonância de spin elétrons), embora na temperatura ambiente, grupos metóxi tenham sido identificados por infravermelho. Concluiu-se que espécies O^- formadas na superfície do catalisador foram responsáveis pela ativação de metano. O mecanismo inclui a redução da superfície catalítica devido à reação de oxidação total, segundo:



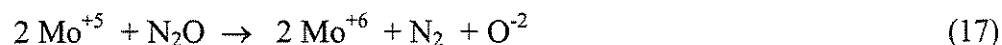
A geração de O^- pela decomposição de N_2O , ocorre segundo



e a reação em cadeia ocorre conforme seqüência



Paralela à geração de espécies superficiais O^- pela etapa (12), a decomposição de N_2O pode também proceder com a transferência de dois elétrons, resultando na reoxidação da superfície, segundo



O produto formado a partir do metano, depende então das taxas relativas das etapas 12 e 17, que pode ser relacionado à influência das condições experimentais sobre a formação de íons O^- do N_2O adsorvido sobre MoO_3-SiO_2 e o papel desses íons nas reações de transferência de carga superficiais (Che, M., Dyrek, K., 1985). Metanol e formaldeído podem ser formados a partir de um mesmo intermediário por processos paralelos, enquanto que em temperaturas elevadas, o formaldeído foi formado em uma etapa consecutiva a partir do metanol. A formação de formaldeído requer que duas operações sejam executadas

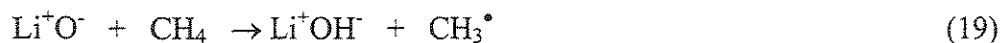
por átomos de oxigênio do óxido superficial: um ataque eletrofilico sobre a ligação C-H para a retirada de um hidrogênio do metano e um ataque nucleofilico sobre grupos metóxi adsorvidos para retirar um próton. As taxas dessas operações dependem da carga dos átomos de oxigênio do óxido superficial e da carga acumulada sobre grupos metila, que será determinada pela carga nos íons óxido superficiais (Khan, M.M., Samorjai, G.A., 1985).

Os radicais metila formados na etapa 13, em vez de reagir com oxigênio superficial para formar espécies metóxi, podem combinar entre si para formar etano que, por sua vez, pode formar eteno por desidrogenação. A atividade na reação de acoplamento oxidativo de metano será determinada pela taxa em que metano é ativado a radicais CH_3^\bullet e a seletividade em C_2 dependerá das taxas relativas de recombinação de radicais metila e suas reações com moléculas de oxigênio para formar radicais superóxido, que é uma etapa muito rápida na temperatura elevada requerida para gerar radicais metila. Seletividades maiores em C_2 podem ser obtidas somente com alta razão CH_4/O_2 , quando a conversão de CH_4 é muito baixa.

Difratogramas de raios-X de catalisadores de lítio suportado em MgO mostram a presença de duas fases: MgO e Li_2CO_3 , mas o espectro ESR registrado à temperatura de nitrogênio líquido revelou a formação de centros $[\text{Li}^+\text{O}^-]$. A notável correlação entre a quantidade de radicais CH_3^\bullet formada e a quantidade destes sítios indicou que eles têm papel importante na geração de CH_3^\bullet . Estudos detalhados (Wang, J.X., Lunsford, J.H., 1986) destes centros indicaram que a concentração de centros $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ aumenta com a temperatura de pré-tratamento, com a presença de oxigênio sendo essencial para sua formação. Estudos do catalisador (Olson, D.N., Orera, V.M., Chen, Y., 1980) mostraram que oxigênio na fase gasosa é necessário para proporcionar buracos positivos na superfície cristalina, segundo a etapa:



que se associa com íons Li^+ para formar centros $[\text{Li}^+\text{O}^-]$. A observação que íons Na^+ foram menos efetivos do que Li^+ na geração de tais sítios sugere que o último substitui cátions na rede de MgO . Esses buracos, isto é, íons O^- superficiais, são os sítios ativos que são capazes de retirar um hidrogênio do metano segundo



e esses sítios são, então, regenerados pela desidratação conforme a etapa



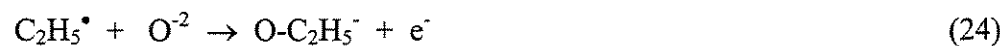
e subsequente interação com oxigênio molecular



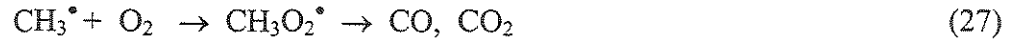
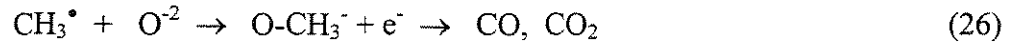
fechando o ciclo catalítico.

No MgO puro, a vaga do ânion é que age como um centro acceptor de elétrons, a localização de um elétron gerando o centro V^\bullet e um buraco adjacente na forma de um íon O^- . Este último pode ser efetivo na retirada de um hidrogênio do metano.

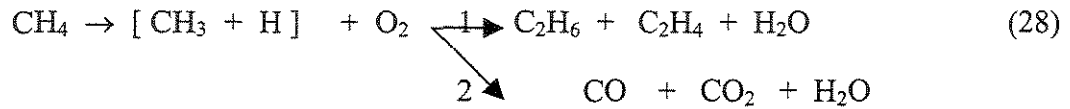
Estudos cinéticos (Ito, T., Wang, J.X., Lin, C.H., Lunsford, J.H., 1985) mostraram que a seletividade em C_2 aumenta com a temperatura e pressão de CH_4 , mas passa por um máximo e então diminui rapidamente com aumento da pressão de O_2 . Constatou-se também que a rota dominante para produção de CO_x não é a oxidação consecutiva de produtos C_2 , mas reações paralelas de CH_4 , com o seguinte esquema proposto



e a formação de CO_x via rotas paralelas, segundo



Análises cinéticas levam à conclusão que metano reage por adsorção dissociativa em espécies metila, que são convertidas em C_2H_6 por recombinação, ou em CO_x pela reação com oxigênio. Como a geração de espécies metila é a etapa determinante da taxa, a taxa de formação de C_2H_6 e CO_x são diretamente função da pressão de CH_4 . Como C_2H_4 é resultado da desidrogenação de C_2H_6 , é necessário tomar a soma de ambos para medir a taxa de desaparecimento de CH_4 . O seguinte esquema pode ser proposto:



e a avaliação dos dados cinéticos integrais levaria, usando a equação da taxa para a reação com os caminhos 1 e 2, a

$$r_j = -k_j (\text{P}_{\text{CH}_4})^{m_{1,j}} (\text{P}_{\text{O}_2})^{m_{2,j}} \quad (29)$$

Foi observado que as ordens de reação $m_{1,j}$ e $m_{2,j}$ dependem da temperatura de reação, o que sugere uma mudança de etapas elementares cineticamente significativas com a temperatura.

2.4.2 Quimissorção de O_2

A quimissorção de oxigênio na superfície de óxidos metálicos oxidáveis compreende todas ou as seguintes etapas: coordenação, transferência de elétrons, dissociação e incorporação dentro da rede do óxido. Dependendo da natureza do catalisador, uma proporção de estados ativados existe na superfície.



Óxidos metálicos podem ser vistos como doadores de elétrons, enquanto moléculas de oxigênio adsorvidas comportam-se como uma superfície aceptora de elétrons. A quimissorção é acompanhada por um aumento na função trabalho do óxido metálico devido à formação de uma camada de íons negativos (O_2^- , O_2^{2-} , O^-) sobre a superfície e da carga positiva na vizinhança da camada superficial do cristal.

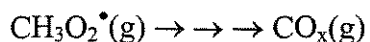
A característica comum da quimissorção de oxigênio sobre sólidos conduzindo íons oxigênio pode ser a alta capacidade de adsorção de oxigênio e a tendência para formar espécies oxigênio de rede superficial. Para catalisadores reais a situação é mais complexa; a condutividade elétrica consiste de mais de um tipo de condutividade. Como resultado, a quimissorção de oxigênio freqüentemente leva a uma mistura de espécies oxigênio. Por outro lado, espécies de oxigênio adsorvidas (O_2^- , O_2^{2-} , O^- , O^{\bullet}) tem diferentes estabilidades a elevadas temperaturas. A promoção real de várias espécies oxigênio presentes na superfície está relacionada ao balanço dinâmico entre adsorção e dessorção de espécies oxigênio, bem como com as propriedades eletrônicas do estado sólido descritas acima. Tem sido enfatizado que um catalisador, para a reação de OCM, não é considerado como um reservatório de elétrons que pode continuamente doar elétrons para oxigênio adsorvido, mas age somente como um mediador de elétrons que transfere elétrons para o oxigênio adsorvido e os elétrons são obtidos de espécies reduzidas como CH_3^- e/ou H^\bullet .



Dados espectroscópicos (como EPR) refletem propriedades locais de um sólido. Seus valores e tipo podem descrever o comportamento da quimissorção na superfície. Se espécies oxigênio são altamente móveis, eles podem tender a mudar seus estados na superfície muito facilmente (por exemplo, duas espécies O^- podem recombinar-se para formar O_2^{2-}). Nestes casos, torna-se difícil, se não impossível, distinguir espécies oxigênio a elevadas temperaturas e torná-la acessível para ser estudada por EPR.

Catalisadores seletivos e ativos para a reação de OCM devem facilitar a retirada de um átomo de hidrogênio da molécula de metano; minimizar reações não seletivas; minimizar a oxidação parcial de espécies metila; ter alta capacidade para interagir com oxigênio (uma vez que um alto rendimento em C₂ necessita de alta conversão de metano e oxigênio). Além disso, o consumo completo de oxigênio favoreceria a diminuição de reações não-catalíticas e não-seletivas em fase gasosa e pós-leito catalítico. A ordem de reatividade das espécies adsorvidas de oxigênio com CH₄ para hidrocarbonetos C₂ é na maioria dos catalisadores seletivos para essa reação: O⁻ >> O₂⁻ > O₂⁼ > O⁼. Em elevadas temperaturas (caso da OCM), as espécies oxigênio adsorvidas (O₂⁻, O₂⁼, O⁻) e o oxigênio de rede superficial (O⁼) são provavelmente capazes de abstrair um H do CH₄ e gerar radicais CH₃[•]. A interação de espécies oxigênio com metano fracamente adsorvido ou em fase gasosa poderia resultar diretamente na formação de radicais metila, enquanto que ativação de CH₄ via oxigênio de rede superficial segue uma quebra heterolítica, após a qual a remoção de um elétron de espécies CH₃⁻ é necessária para gerar o radical livre CH₃.

Embora CH₄ possa ser ativado em temperaturas baixas por espécies adsorvidas de oxigênio, a reação de OCM seletiva geralmente procede somente acima de 900 K. A razão para tanto ainda não foi entendida. Elevadas temperaturas de reação podem favorecer o escape de radicais metila da superfície para a fase gasosa, que pode reduzir oxidação posterior de espécies metila por espécies oxigênio superficiais. Uma alta temperatura de reação pode favorecer a decomposição de radicais metilperóxido (CH₃O₂[•]) em fase gasosa, diminuindo reações não-seletivas em fase gasosa.



Altas temperaturas podem favorecer a adsorção de espécies oxigênio adsorvidas e tornar móvel o oxigênio de rede superficial. Acima de 900K, o oxigênio de rede superficial que já fica reativo, tem um papel importante, afetando a atividade e seletividade de reações de oxidação seletivas.

O metano é transformado em espécies metila nos sítios O^- pelas seguintes razões: a maioria dos catalisadores de OCM é essencialmente básico; a presença de pares ácido-básicos na superfície freqüentemente favorece a formação de C_2 ; condutividade do íon oxigênio alta é desejável para produção de C_2 ; muitos óxidos usados na reação de OCM têm altas taxas de troca de oxigênio; muitos dos catalisadores para reação de OCM têm alta capacidade de trocar CH_4/CD_4 .

Entretanto não é possível explicar os seguintes fatos experimentais: somente quantidades desprezíveis de C_2 são formadas sobre óxidos irredutíveis quando CH_4 é pulsado na ausência de oxigênio na fase gasosa (isto é, ausência de espécies oxigênio adsorvida na superfície); e a quebra heterolítica de CH_3-H necessita de forte quimissorção de metano sobre a superfície, enquanto que estudos cinéticos com os isótopos mostraram que durante a reação de OCM, CH_4 não adsorve ou somente adsorve fracamente sobre óxidos irredutíveis. Se sítios superficiais O_2^- de óxidos irredutíveis estão envolvidos na transformação de metano em espécies CH_3 , a seqüência de transformação superficial não ocorre segundo um mecanismo redox, como nos óxidos metálicos multivalente reduzíveis.

A seletividade e atividade na reação de OCM não são afetadas somente pela natureza de espécies oxigênio, mas também pela sua concentração. Resultados recentes mostram que um radical metila que é dessorvido para a fase gasosa, colidiria com a superfície cerca de 10^5 vezes antes de ser eficientemente acoplado a outro radical CH_3 em fase gasosa para formar C_2H_6 . Isto pode ser derivado do fato que um catalisador seletivo não ser completamente coberto com espécies oxigênio reativas que pode favoravelmente levar para reações superficiais não seletivas, ou seja, o oxigênio exposto de óxido metálico superficial possuiria um baixo coeficiente de aderência com o radical metila.

Considerando-se que somente uma pequena fração de sítios superficiais são efetivamente envolvidos na reação de OCM, pode-se exigir que um catalisador ideal possua uma concentração otimizada de espécies oxigênio desejadas. A relação acidez-basicidade da superfície é outro fator que influencia a seletividade numa extensão significativa. Assim, propriedades eletrônicas e acidez-basicidade superficial poderiam ser simultaneamente

consideradas, embora não se descarte a presença de outros fatores que também possam influenciar.

2.4.3 Papel da acidez e basicidade do catalisador

O papel de sítios ácidos e básicos, além da ativação de alcanos, pode ter um efeito considerável na seletividade aos produtos. A acidez é necessária no caso da produção de anidridos ou ácidos, pois facilita a dessorção desses produtos, evitando sua superoxidação.

Sobre óxidos mistos V/P/O, sítios ácidos de Bronsted foram identificados como os grupos P-OH das ligações P-O truncadas nos fosfatos terminais tetraédricos. Estes sítios estabilizam os intermediários, evitando sua dessorção através da formação de ligações P-O- C e facilitam a dessorção de anidrido maléico, prevenindo sua oxidação. Ao contrário, no caso de olefinas, catalisadores básicos ou neutros são requeridos para levar a dessorção de olefinas e minimizar reações laterais.

A taxa de desidrogenação de etano sobre catalisadores de V suportado aumentou com o aumento de sítios ácidos no suporte. A redução de sítios de vanádio por etano adsorvido foi proposta como a etapa determinante da taxa. Ao mesmo tempo, sugere-se que a acidez do suporte pode promover a atividade na redução de vanádio ou aumento da constante de equilíbrio de adsorção de etano sobre o catalisador.

2.4.4 Reação de acoplamento oxidativo de metano sobre o catalisador Li/MgO

Ito et al. (1985) estudaram a reação de acoplamento oxidativo de metano sobre Li/MgO, verificando a influência do teor de lítio e das pressões parciais de metano e oxigênio. Esses autores estudaram também o efeito da área superficial sobre a seletividade, comparando-se catalisadores de MgO com alta ($34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e baixa ($8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) área superficial. O catalisador que apresentou maior seletividade em C_2 e conversão de CH_4 contém um teor

de lítio em massa entre 1 e 7% de lítio em peso. Sobre MgO sem a presença de lítio, não se constatou a formação de C_2 . Análise de DRX de um catalisador com 7% Li/MgO usados a 970 K e 1040 K indicam duas fases presentes MgO e Li_2CO_3 . O carbonato é pouco decomposto nesta faixa de temperatura (a decomposição ocorre a 1 bar e 1580 K), embora algum Li_2O provavelmente esteja presente.

Para uma mesma conversão de CH_4 de 16%, as seletividades em C_2 para os catalisadores com alta e baixa área superficial são 5 e 29%, respectivamente. Quando a mistura de gases mantém uma razão de $CH_4/O_2=2$ e alta pressão parcial dos componentes, a seletividade em C_2 é aproximadamente 50% e conversão de CH_4 em torno de 38%. Cerca de 85% de O_2 da mistura reagente é consumida nestes casos. Uma alta razão CH_4/O_2 leva a uma alta seletividade em C_2 , mas a uma baixa conversão, enquanto que uma baixa razão CH_4/O_2 resulta em alta conversão, mas baixa seletividade em C_2 . Há uma diminuição na conversão nas quinze primeiras horas, mas depois deste período, há praticamente uma estabilização na atividade dos catalisadores.

As razões C_2H_6/C_2H_4 e CO_2/CO nos produtos são aproximadamente 6 e 4. A razão entre a quantidade total de CO e CO_2 produzida a partir do CH_4 e a de C_2H_6 é de cerca de 3,6. C_2H_6 pode reagir facilmente com íons superficiais O^- para produzir C_2H_4 , CO e CO_2 . Isto sugere que os sítios ativos para conversão de CH_4 e C_2H_6 são os mesmos. Estes centros reagem competitivamente com CH_4 e C_2H_6 se ambos reagentes coexistirem. Em uma situação que CH_4 e C_2H_6 estão presentes, a quantidade de C_2H_4 produzida é menor que na situação onde somente C_2H_6 está presente. Espectros de EPR de amostras com 7% Li/MgO aquecidas a temperaturas elevadas em presença de O_2 e resfriadas a 77 K mostraram a presença de centros $[Li^+O^-]$ nos cristais puros de MgO. Nenhum centro $[Li^+O^-]$ é detectado quando a amostra é aquecida com argônio puro a pressão atmosférica, mostrando que a presença de O_2 é essencial durante o tratamento térmico para a criação dos centros ativos (Ito et al., 1985).

Galuszka (1994) constatou que a 970 K o catalisador com 7% Li/MgO mantém a atividade constante, a qual diminui consideravelmente quando ocorre o aparecimento de

CO₂ e o desaparecimento de eteno, sugerindo que a desidrogenação de etano envolve átomos de oxigênio da superfície, que pode ser inibido pelo CO₂ quimissorvido. O CO₂ produzido na reação de acoplamento oxidativo de metano controla o número de sítios ativos oxigênio disponíveis para a ativação do metano. Sobre Li/MgO, CO₂ começa a acumular próximo a 670 K. Várias horas de condicionamento a 1070 K são necessárias para remover o CO₂ quimissorvido do catalisador. No entanto, sobre a superfície do precursor MgO, CO₂ não é quimissorvido acima de 870 K. Portanto, acima desta temperatura o CO₂ quimissorvido sobre catalisadores Li/MgO, deve ser atribuído aos átomos de lítio no catalisador. A quantidade de carbonato no Li/MgO é influenciada pela temperatura do processo. Abaixo de 950 K, o carbonato é acumulado na superfície de modo que a atividade catalítica quase cessa. Em temperaturas maiores, a quantidade de CO₂ quimissorvida diminui, resultando no aparecimento de alguns átomos de oxigênio ativos sobre o catalisador Li/MgO e resultando no aumento da atividade da superfície para a reação de acoplamento oxidativo de metano.

Otsuka et al. (1992) mostram que abaixo de 5% a conversão sempre aumenta proporcionalmente com o tempo de residência (ou tempo de contato gás-sólido) para várias condições reacionais completamente diferentes (temperatura, razão CH₄/O₂). O aumento linear na conversão com o tempo de residência é confirmado para conversões de metano baixas (menor que 10%). Entretanto, a conversão não aumenta linearmente com o tempo de residência para elevados níveis de conversão, provavelmente por causa da inibição da reação devido a uma forte adsorção de CO₂. Os resultados da curva cinética da reação homogênea indicam que se pode desprezar a reação homogênea na presença de catalisador. Entretanto, deve-se levar em consideração que a reação homogênea é iniciada na superfície do catalisador. Lunsford et al. (1989) sugerem que o catalisador pode ser um iniciador de reações em cadeia, mas não a maior fonte de radicais metila. Entretanto, se um catalisador tem a finalidade somente da geração inicial de radicais metila e, como a reação em cadeia (homogênea) ocorre em fase gasosa, a curva cinética observada na presença de catalisador deveria ter um período de indução que tem sempre sido observada na oxidação não-catalítica do metano. A relação linear entre conversão de metano e tempo de residência na

presença de catalisador em conversões baixas, sugere que os intermediários de reação (propagadores) não aumentam com o aumento do tempo de residência. Isto sugere que um catalisador tenha um importante papel não somente na iniciação, mas também na terminação dos intermediários, como CH_3^\bullet , $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$, $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$, HO^\bullet .

Se o papel do catalisador é acelerar a geração de radicais metila, a distribuição de produtos pode ser determinada em termos das reações de ramificação em fase gasosa. Resultados comparando a seletividade em C_2 com e sem catalisador indicam grande diferença na distribuição de produtos entre reações catalíticas e não-catalíticas. Os catalisadores Li/MgO aumentam a seletividade em C_2 a medida que a temperatura aumenta. Abaixo de 918 K, o produto mais abundante na reação de OCM na presença do catalisador Li/MgO é CO_2 (seletividade > 60%), ao passo que para a reação não-catalítica, o produto mais abundante a elevadas conversões de metano é CO (Lunsford, 1985). O rendimento máximo encontrado foi de 27% para Li/MgO . Alta seletividade em C_2 , bem como alto rendimento de C_2 na presença de catalisador, sugerem que o acoplamento dos radicais CH_3^\bullet é favorecido sobre a superfície em relação à fase gás. Desta forma, a reação de acoplamento pode ocorrer também na fase gasosa, como tem sido demonstrado para a reação não-catalítica. Entretanto, a contribuição da reação em cadeia da fase gasosa não é muito importante no leito catalítico.

A fase Li_2CO_3 é detectada por termogravimetria sobre catalisadores de Li/MgO após sua exposição à mistura de CH_4 e O_2 . Esta fase é estável e completamente decomposta a Li_2O somente acima de 1170 K. Ross et al. (1989) supõe que a fase Li_2CO_3 seja um componente ativo responsável pela formação de C_2 . O papel desta fase consiste na criação de sítios na presença de oxigênio, por uma gradual perda de CO_2 da superfície de Li_2CO_3 e na inibição intensa devido a competição de CO_2 e oxigênios pelos sítios de adsorção. Constata-se a existência de uma relação direta entre os defeitos na estrutura da rede cristalina e as propriedades catalíticas nos processos acima de 923 K. A mesma relação não é evidente a baixas temperaturas, mas o processo acoplamento oxidativo de metano evidencia o papel significativo dos defeitos na rede cristalina no processo catalítico.

Shi e Lunsford (1994) estudaram a origem do CO_x durante a reação de acoplamento oxidativo de metano sobre catalisadores de Li/MgO. A Figura 1 apresenta as possíveis rotas de formação de CO_x a partir da oxidação do CH_4 . Experimentalmente, a origem de CO_x foi determinada pela adição de $^{13}\text{C}_2\text{H}_6$ e $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$ à mistura reagente e analisando a composição isotópica de CO_x . Experimentos realizados a 1120 K com $^{13}\text{C}_2\text{H}_6$ na mistura reagente mostraram que o produto do acoplamento primário, C_2H_6 , é seletivamente convertido em C_2H_4 , ou seja, a conversão direta de C_2H_6 em CO_x não ocorre. Algumas análises realizadas a 970 K, indicam que nesta temperatura, a reação de CH_4 a CO_x é favorecida.

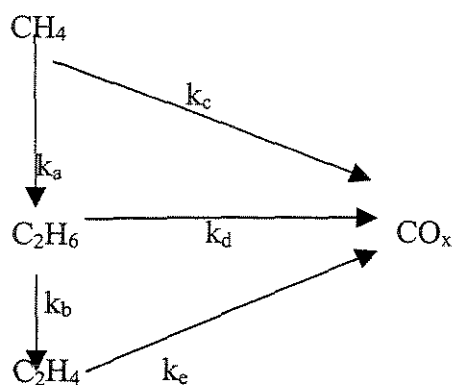


Figura 1 – Rotas de formação de CO_x a partir da oxidação de CH_4 pela reação de OCM

Em princípio, CO_x pode ser formado homogeneamente ou heterogeneamente a partir dos três hidrocarbonetos (CH_4 , C_2H_6 ou C_2H_4). Embora a oxidação homogênea de metano produza preferencialmente CO , CO_2 é o maior produto não seletivo produzido heterogeneamente sobre os principais catalisadores, pois bons catalisadores de acoplamento geralmente também são efetivos para conversão de CO a CO_2 . Parte da dificuldade em identificar a fonte de CO_x é devido ao fato que as taxas das reações individuais sobre um dado catalisador pode ser diferente daquelas observadas para uma mistura de dois ou três dos mesmos hidrocarbonetos, particularmente sob condições limitantes de oxigênio, pois cada um dos três componentes podem estar competindo pelos mesmos sítios ativos. Conseqüentemente, resultados obtidos com hidrocarbonetos individuais podem não refletir a situação onde os três hidrocarbonetos estão presentes simultaneamente (Ross, 1989).

A formação de CO_x também pode vir de forma homogênea, através de formação de radicais. Modelos cinéticos desenvolvidos (Shi, 1992) sugerem que a reação em fase gasosa envolvendo radicais metilperóxido não contribuem significativamente para a formação de CO_2 . Outro caminho possível para formação de CO_x durante a reação de OCM é a oxidação heterogênea de radicais metila sobre a superfície dos óxidos metálicos. Com a hipótese de uma concentração razoável de radicais metila no leito catalítico, uma quantidade de radicais metila colidirá com a superfície aproximadamente 10^5 vezes antes de acoplar com outro radical metila. Se existe uma alta probabilidade que a colisão com a superfície que resulte na formação de CO_x , a reação de radicais metila com a superfície torna-se uma fonte significativa de CO_x . Tong e Lunsford (1991) investigaram a maneira que radicais metila reagem com a superfície de óxidos metálicos por um processo de adição redutivo, formando íons metóxido superficiais. Coeficientes de aderência σ (a probabilidade que uma colisão com a superfície resulte em uma reação) para a reação de radicais metila com a superfície de vários óxidos metálicos foram medidas. Para Li/MgO esse valor foi da ordem de 10^{-7} , portanto a chance de ocorrer formação de CO_x por este caminho é bem pouco provável. Em geral catalisadores óxidos que contém íons metálicos tendo mais que um possível estado de oxidação reage muito mais facilmente com radicais $\text{CH}_3\bullet$ do que aqueles contendo somente um estado de oxidação catiônico.

Outra possível fonte de formação de CO_x é a oxidação secundária dos produtos C_2 formados durante a reação de OCM. Embora estes compostos estejam presentes em concentração relativamente baixa comparados ao metano, eles são mais reativos que o metano sob as condições da reação de OCM. Como discutido por Nelson e Cant (1989), oxidação secundária de produtos C_2 pode ocorrer sobre a superfície catalítica e em fase gasosa. Sobre a superfície, C_2H_6 e C_2H_4 podem competir com metano pelos centros superficiais ativos e produzir CO_x em um processo heterogêneo. Em fase gasosa, produtos C_2 podem reagir com os radicais em fase gasosa tais como CH_3 , OH , OH_2 , para produzir intermediários, que podem ser oxidados a CO_x .

Nelson e Cant (1990) realizaram experiências com isótopos e constataram que para o catalisador Li/MgO acima de 1010 K, a oxidação de C_2 é responsável pela formação

de 80% de CO_x . Abaixo de 970 K, mais que 90% do CO_x é proveniente do CH_4 . Desta forma, em cada temperatura existe uma reação que prevalece sobre a outra.

Os resultados mostram que a constante da taxa para formação de CO_x vindo da oxidação de C_2 é várias vezes maior do que a taxa de formação de CO_x diretamente da oxidação de CH_4 , abaixo de 970 K. O valor de R (valor entre as razões das taxas de produção de CO_x a partir de C_2 e de CH_4) depende de vários fatores, entre os quais razão CH_4/O_2 na alimentação, tipo de catalisador, temperatura de reação e tipo de oxidante. Para um dado catalisador, a razão R tende a aumentar com o aumento da temperatura de reação. Isto sugere que com o aumento da temperatura, a porcentagem de CH_4 que é convertida a CO_x diminua, possivelmente devido a um deslocamento na reação de equilíbrio envolvendo O_2 (Shi,1994).

2.4.5 Efeito do suporte

Rynkowski et al. (1996) estudaram a influência do tratamento térmico e da adição de lítio na área superficial de óxidos Al_2O_3 , SiO_2 e MgO . Considerando-se o mecanismo de acoplamento oxidativo de metano, a influência da superfície catalítica não pode ser desprezada. De um lado, o aumento na área superficial pode levar a um aumento do número de sítios, e conseqüentemente, de um aumento da taxa de formação de radicais CH_3 , por outro lado, reações laterais podem levar à oxidação completa, formando CO e CO_2 . Constata-se que a diminuição da área superficial leva a um aumento na formação de hidrocarbonetos C_2 pela limitação da oxidação completa. Além de reações em série, outra razão que deve ser levada em conta, são os fenômenos difusivos. A diminuição da área superficial pode ser obtida pelo tratamento em temperaturas elevadas e/ou dopagem com metais alcalinos. A calcinação de óxidos em temperaturas elevadas resulta na sua sinterização. MgO é mais estável que Al_2O_3 ou SiO_2 . O aumento da temperatura de calcinação de MgO de 570 K a 1070 K resulta em uma pequena diminuição da área superficial de 69 para $59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ao passo que se calcinado a 1370 K a área diminui para $20,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O efeito da sinterização é mais pronunciado para alumina e sílica. No caso de

sólidos contendo lítio, tais como Li/MgO e Li/SiO₂, a área superficial é menor que os respectivos óxidos puros tratados na mesma temperatura. Dados de DRX mostram que o aumento da temperatura de calcinação de SiO₂ levou à sua mineralização. Amostras calcinadas a 1070 K apresentam linhas características de quartzo, e a 1170 K linhas características de tridimita. Amostras calcinadas a 1370 K apresentam linhas características de cristobalita, cuja área superficial é de 2,9 m² g⁻¹.

Análises de área superficial BET de sólidos com diferentes teores de lítio (1,3 e 7% em peso) suportados sobre MgO, Al₂O₃ e SiO₂ e calcinados a 1073 K indicam que o efeito da sinterização com a adição de lítio é mais significativo para MgO (69 para 1 m²g⁻¹), mas a variação do teor de lítio não altera significativamente o valor da área superficial. Por outro lado, o lítio também causa diminuição da área superficial de SiO₂, mas em menor extensão do que no MgO. A sinterização é progressiva com aumento do teor de lítio, para os sólidos Li/SiO₂ e além disso, silicato de lítio (Li₂Si₂O₅) é observado por DRX. A alumina é mais resistente à sinterização causada pela adição de lítio. Desta forma, a adição de lítio altera de forma distinta a tendência dos óxidos durante a sinterização. A resistência para sinterização dos óxidos puros varia segundo a ordem MgO>Al₂O₃>SiO₂. Na presença de lítio, a ordem se altera para Al₂O₃>>SiO₂>MgO. No caso de Li/MgO, a fase metal-álcali presente entre as partículas do suporte sofre transformações, particularmente fusão, e age como um fundente induzindo a dissolução parcial do suporte e favorecendo o crescimento do tamanho dos cristais (Perrichon e Durupt, 1988). No caso de Al₂O₃ e SiO₂, o lítio reage com o suporte formando os respectivos aluminato e silicato de lítio, sendo assim imobilizada a fase promotora de lítio. No Li/MgO, independentemente do precursor de lítio utilizado — LiOH ou LiCl — e da quantidade de lítio adicionada, análises de DRX destes sólidos apresentam somente linhas características de MgO uma vez que não existem compostos cristalinos contendo lítio e magnésio (Perrichon e Durupt, 1988).

Alumina e sílica puras apresentam uma conversão de CH₄ menor que 5% na reação de acoplamento oxidativo de metano, enquanto que MgO apresenta 37% de conversão. Adicionando-se lítio ao MgO, triplica-se a seletividade (14,4 a 51,0%) e dobra a rendimento em C₂. Para Li/SiO₂ observa-se um efeito positivo na seletividade, com

somente um pequeno aumento no grau de conversão. Uma amostra de 7% Li/SiO₂ promove um aumento na seletividade em C₂ de 4,7 a 25,3% e um aumento de 10 vezes no rendimento em C₂. O produto C₂H₄ é predominante e sua quantidade aumenta com o aumento na temperatura de calcinação e quantidade de promotor.

Um catalisador com propriedades ácido-básicas deve ter um comportamento distinto dos catalisadores de Li/MgO (básico) e de catalisadores ácidos. Martin et al. (1990) estudaram o efeito da adição de sílica ao catalisador Li/MgO, realizando um tratamento hidrotérmico de Mg(OH)₂ e SiO₂ a 570 K por 10 h, sendo que o sólido formado e Li₂CO₃ foram adicionados a água deionizada resultando em uma lama, que foi evaporada 333 K sob vácuo. Constatou-se que com o aumento do teor de sílica em um catalisador de Li/MgO-SiO₂, a estrutura do precursor vai de magnésia (MgO) para crisotila (Mg₃(OH)₄Si₂O₅) até talco (Mg₃(OH)₂Si₄O₁₀) com misturas de fases para razão Si/Mg não estequiométricas. A área superficial BET dos suportes anterior à reação, aumentou de 50 para 180 m² g⁻¹. Encontrou-se uma razão ótima de sítios superficiais Li/Mg = 1,6. Assim, quando a quantidade de Li₂CO₃ é pequena, a magnésia é progressivamente revestida com lítio, aumentando progressivamente a atividade e seletividade em C₂. Uma quantidade em excesso de carbonato de lítio resultou em uma sinterização adicional da magnésia, levando a uma diminuição da superfície ativa total, sem mudar a seletividade.

Não se observou aumento na seletividade em C₂ na mudança da razão Si/Mg de 0 a 0,167. Isso pode ser devido ao fato que para baixos teores de SiO₂, silicatos básicos não são formados. Um aumento na atividade específica foi verificado quando a razão Si/Mg variou de 0,167 a 0,667. A seletividade em C₂ permaneceu inalterada na faixa Si/Mg de 0,0 a 0,4. A rendimento máximo em C₂ foi obtido para uma razão Si/Mg = 0,4, sendo que a partir deste valor, a atividade diminuiu com o aumento do teor de sílica. Além disso, a adição de sílica aumentou a estabilidade dos catalisadores. A taxa de desativação do catalisador com Si/Mg = 0,4 foi cinco vezes menor que do catalisador de Li/MgO, ou seja, a adição de uma quantidade limitada de sílica ao Li/MgO aumentou a estabilidade, a atividade específica, a seletividade a eteno, sem alterar a seletividade em C₂. Uma análise dos catalisadores após a reação revelou que as estruturas talco e crisotila não são mais

observadas no espectro de DRX e novas fases aparecem juntamente com Li_2CO_3 : para o precursor com razão $\text{Si/Mg} = 0$ aparece MgO ; $\text{Li}_{2,8}\text{Mg}_{0,5}\text{SiO}_4$ aparece para o precursor $\text{Si/Mg} = 0,4$; Li_2SiO_3 e Li_4SiO_4 para o precursor com razão $\text{Si/Mg} = 0,76$. Constatou-se que a diminuição na seletividade em C_2 em função da razão Si/Mg coincidiu com o aparecimento de silicato de lítio no catalisador (Martin et al., 1990).

A área superficial BET dos catalisadores, medida após a reação a 1120 K, aumentou com o teor de sílica, indicando que a sílica aumenta a estabilidade térmica da superfície. Após a reação a 1120 K, uma significativa perda de lítio ocorreu no catalisador de Li/MgO : após 60 h, o teor de lítio no sólido Li/MgO (razão $\text{Si/Mg} = 0$) diminuiu de 11,0 para 2,5% em peso. Para o catalisador testado com razão $\text{Si/Mg} = 0,4$ após severo tratamento (65 h a 1010 K, 70 h a 1028 K e 30 h a 1053 K) o teor de lítio caiu de 8,5 para 6,6% em peso, mostrando que a volatilização do lítio é fortemente reduzida pela adição de sílica. Para um baixo teor de sílica houve um efeito positivo com a estabilização da superfície e inibição da perda de lítio através da formação de óxidos mistos. Houve ainda uma indução a um aumento da atividade específica e resistência ao envelhecimento, ainda mantendo a seletividade em C_2 . Com o teor de sílica maior, a proporção de sílica pura e silicato de lítio superficiais aumentou em relação aos óxidos mistos. Como o silicato de lítio tem pequena atividade e não é seletivo em C_2 (provavelmente devido a sua característica ácida), a amostra de Li/SiO_2 apresentou pequena atividade específica e baixa seletividade em C_2 .

Martim (1997) estudou a reação de OCM sobre catalisadores de Li/MgO-SiO_2 , em que a razão Si/Mg variou desde SiO_2 puro até MgO puro (0:1; 1:4; 1:1; 4:1; 1:0). O teor de lítio nestes precursores variou de 0,56 a 5,53% Li em peso. Os óxidos mistos foram preparados pelo método de co-precipitação de um gel formado por suspensão de SiO_2 em solução aquosa de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pela adição de NH_4OH . A adição de lítio aos precursores foi pelo método de impregnação incipiente, a partir de uma solução aquosa de Li_2CO_3 . Os sólidos foram caracterizados por análises termogravimétrica e termodiferencial, análises DRX e medidas da área superficial BET. Para os óxidos mistos, verificou-se a formação de MgSiO_3 e quanto mais equimolar a relação Si:Mg , maior a quantidade

formada. Através de ensaios realizados com os catalisadores na reação OCM, constatou-se que quanto maior a razão Mg/Si do suporte, maiores foram a seletividade em C_2 e a conversão de metano. Entretanto, os sólidos com razão Mg/Si=1 foram os que apresentaram maior valor de atividade areal, devido provavelmente à presença de $MgSiO_3$ no catalisador, agindo como sítio ativo. Os catalisadores que apresentaram maiores variações na conversão de CH_4 e seletividade em C_2 foram observadas quando a razão Si/Mg variou entre 0 e 1. Quando a proporção de magnésio nos óxidos mistos MgO/SiO_2 foi menor do que 1, o principal produto da oxidação de CH_4 foi CO_2 .

2.4.6 O sólido precursor MgO-SiO₂

Sidjabat et al. (1993) estudaram o efeito do método de preparação de $Mg(OH)_2$ na área superficial. $Mg(OH)_2$ foi preparado a partir da adição de uma solução 0,189 M de NH_4OH a uma solução de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, cuja concentração não foi mencionada. Os precipitados foram envelhecidos na água-mãe por um período controlado (usualmente 24 h) antes da filtração à vácuo. Em seguida foram lavados e secados por 24 h em ar, seguido de calcinação em diferentes temperaturas, sendo esta uma variável de estudo. Constatou-se para amostras não envelhecidas uma baixa área superficial, atribuída à natureza amorfa do material inicial. Com o aumento do tempo de envelhecimento, a cristalinidade aumentou, bem como o volume dos poros. Após 24 h a cristalinidade da amostra variou com o tempo de envelhecimento. A área específica e o volume dos poros foram pouco afetados pelo tempo de calcinação, para materiais calcinados a 670 K. A área superficial foi mais afetada pela temperatura de calcinação, diminuindo dramaticamente de 320 para $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ quando a temperatura de calcinação variou entre 670 e 970 K, mantendo-se constante a partir 1070 K.

Girgis et al. (1976) estudaram as propriedades texturais do óxido misto de MgO e SiO_2 . Os sólidos foram preparados pela mistura física de MgO e SiO_2 , variando-se a razão Si/Mg, e analisados por técnica de análise térmica diferencial com aquecimento desde a temperatura ambiente até 1170 K. Constatou-se um efeito endotérmico entre 370 e 510 K

devido à remoção da água que estava fisissorvida. Um segundo pico foi verificado na faixa de temperatura entre 670 e 800 K, sendo que uma faixa inicial foi atribuída à desidratação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgO e um pico na faixa entre 750 e 800 K pode ser associado à formação de um óxido misto. Uma reação exotérmica entre 1070 e 1120 K foi associada com a formação de enstatita (MgSiO_3). Este pico tem área máxima para o óxido misto com 54,2 mol % de MgO . A área deste pico diminuiu quando o teor de magnésio nas amostras aumentou. Constatou-se um pico entre 1170 e 1270 K, atribuído à formação de forsterita (Mg_2SiO_4), praticamente indetectável para amostras com baixos teores de sílica. Espectros de DRX dos produtos formados a 1270 K indicaram que em amostras com teor de MgO menor que 36,4 mol% ocorreu a presença de enstatita e α -cristobalita. Para amostras com teor de MgO entre 36,4 e 54,2 mol%, constatou-se a presença de forsterita e enstatita e amostras com mais de 54,2 mol% de MgO apresentaram picos característicos de magnésia e forsterita. Amostras com elevado teor de sílica foram caracterizadas por alta área superficial e maior resistência ao tratamento térmico acima de 870 K. Para temperaturas superiores a 1070 K, a presença de baixo teor de sílica (10-20 mol%) resultou em materiais mais resistentes à sinterização.

2.5 Compostos químicos

2.5.1 Lítio

Lítio é um metal alcalino e exibe estados de oxidação 0 e +1. Entretanto, lítio e seus compostos não apresentam sempre comportamento de metais alcalinos. A alta densidade de carga iônica e a forte tendência do lítio de formar um íon monopositivo influenciam a estabilidade de compostos de lítio e o tipo de ligação que o lítio forma com outros átomos, íons e radicais. A alta densidade de carga do lítio é um fator crucial na comparação de lítio e seus compostos em relação aos demais metais alcalinos (Hart e Beumel).

2.5.1.1 Propriedades químicas

O lítio é altamente reativo. Reage com não metais, a maioria dos metalóides e muitos dos metais sob certas condições específicas. O lítio reage com os halogênios para formar haletos de lítio. Lítio puro não reage com oxigênio seco na temperatura ambiente, mas acima de 373 K, os elementos reagem para formar Li_2O . Com os congenes do oxigênio forma compostos em temperaturas elevadas. Nitrogênio seco reage com lítio fracamente, na temperatura ambiente. Entretanto, se traços de lítio estão presentes na água, nitreto de lítio, Li_3N é formado na temperatura ambiente. Após a iniciação ter ocorrido, a reação desenvolve-se mesmo sem a presença de água. O lítio reage com carbono em temperaturas elevadas para formar Li_2C_2 . A reação de lítio com H_2 ocorre próximo ao ponto de fusão do lítio (453,5 K) para produzir LiH . A exposição de uma superfície brilhante de lítio metálico em ar, resulta em um rápido ofuscamento do metal. A superfície torna-se preta inicialmente e branca após longa exposição. Compostos formados são hidróxido de lítio, hidróxido de lítio monohidratado e eventualmente carbonato de lítio. Lítio queima em ar em temperaturas elevadas. A reação é extremamente vigorosa, perigosa e difícil de extinguir, após ignição ocorrer. A reação forma uma nuvem de fumaça branca densa, presumivelmente de óxido de lítio (Hart e Beumel).

2.5.1.2 Propriedades físicas

Lítio apresenta uma densidade extremamente baixa ($0,534 \text{ g cm}^{-3}$). O metal tem ponto de fusão maior que os demais metais alcalinos (453 K). Na temperatura de 156 K lítio metálico tem uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, típica de metais alcalinos. Trabalhando a frio causa a transformação de cúbica de corpo centrado para estrutura cristalina cúbica de face centrada, em temperaturas elevadas.

2.5.1.3 Análise do lítio

Lítio é comumente analisado por métodos espectrofotométricos de absorção ou emissão de chama. As principais linhas de emissão ocorrem em 670,8; 610,4; 460,3 e 323,3 nm, mas geralmente somente linha em 670,8 nm é usada para análises. Como é típico para metais alcalinos, uma baixa temperatura de chama é usada para excitação de lítio. Lítio é comumente determinado espectrofotometricamente por comparação de intensidade de chamas de soluções desconhecidas com aquelas soluções para as quais são conhecidas as concentrações de lítio. O uso de um tampão espectroscópico minimiza o efeito da interferência causado por outros componentes presentes na solução atomizada na chama. A precisão na determinação de lítio por métodos espectrofotométricos é geralmente maior que obtidos por métodos mais antigos de análises. Incertezas na faixa em torno de 1% de concentração de lítio podem ser obtidas pelo uso das técnicas mais modernas.

2.5.2 Carbonato de Lítio

Li_2CO_3 é um sólido cristalino monoclinico branco, apresenta ponto de fusão de 993 K, e densidade $2,1 \text{ g cm}^{-3}$. A sua solubilidade em água a 270 K é de 1,52% em massa de Li_2CO_3 ; a 295 K de 1,28% em massa de Li_2CO_3 e a 373 K de 0,71% em massa de Li_2CO_3 (Gmelin, 1960).

O Li_2CO_3 apresenta uma solubilidade de 0,01512 equivalentes $\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ dm}^{-3}$ em uma solução com 40% de etanol; em uma mistura água/acetona numa razão (mol acetona) / (mol acetona + mol água) a solubilidade é 0,0326; em furfurool dissolve-se menos que 0,01 % em peso; em acetato de etila é insolúvel (Gmelin, 1960).

Li_2CO_3 reage com ácidos mais fortes que CO_2 ou ácido carbônico para produzir sal de lítio e CO_2 . As reações podem ocorrer em solução, como uma lama aquosa, ou menos eficientemente, com Li_2CO_3 sólido. Não é um sal higroscópico e geralmente é estável quando exposto à atmosfera (Hart e Beumel).

2.5.3 Silicatos de lítio

Metasilicato de lítio, Li_2SiO_3 e ortossilicato de lítio, Li_4SiO_4 são formados pela reação de Li_2CO_3 e sílica em proporções estequiométricas em elevadas temperaturas, no entanto os autores não mencionam precisamente a temperatura (Hart e Beumel).

2.5.4 Óxido e hidróxido de magnésio

Óxido de Magnésio (magnésia), MgO , ocorre naturalmente como o mineral periclase, mas essa não é a principal fonte do material. É manufaturado pela calcinação de hidróxido ou carbonato de magnésio, usualmente em fornos rotatórios. O hidróxido começa a decompor em cerca de 620 K. Os óxidos são altamente estáveis ao aquecimento. Suas reações mais importantes são com água. Magnésia fundida somente reagirá se a amostra estiver finamente pulverizada. Em geral, a reatividade depende fortemente da área superficial. Os óxidos de metais alcalinos terrosos reagem facilmente com CO_2 , a reação reversa dos métodos normais de preparação. MgO apresenta ponto de fusão de 2915 K (Goodenough e Stenger).

Estudos da reação de decomposição de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em vácuo mostraram que a cinética e a natureza do óxido resultante foram sensíveis à geometria da amostra do pó reagente. A explicação para o efeito da geometria estaria associada com o impedimento do escape do vapor d'água através de uma espessa camada de pó, de modo que a decomposição eficiente das amostras maiores ocorre necessariamente na presença de vapor d'água. Com a presença de vapor d'água, a taxa de produção de MgO foi controlada pela taxa de remoção de H_2O da rede do hidróxido (Horlock, R.F., Morgan, P.L., Anderson, P.J., 1962). A decomposição de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sob vácuo a 570 K produziu um óxido de $220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e cristais de tamanho médio de 7,5 nm. Nesta temperatura, a superfície retém grupos hidroxila com uma concentração de $8,0 \text{ OH nm}^{-2}$. Já sob vácuo a uma temperatura de 970 K, a concentração é da ordem de $0,5 \text{ OH nm}^{-2}$. Aumentando a temperatura de desidratação, resultou-se em uma diminuição da área superficial e um aumento do tamanho

desidratação, em particular, da pressão de vapor d'água existente (Anderson, P.J., Morgan, P.L., 1964). Propôs-se um mecanismo de dessorção de água do MgO. MgO contém água, uma parte da qual está na rede de MgO e posteriormente torna-se Mg(OH)₂. A água dessorvida pode ser proveniente tanto da água da rede, tanto quanto das hidroxilas (Karasuda, T., Aika, K., 1997).

Estudou-se o efeito das condições de tempo e temperatura de calcinação de MgO. O tempo de calcinação tem um efeito pequeno na área superficial específica ou volume de poros para calcinação a 670 K. A área superficial diminuiu de 295 a 265 m² g⁻¹ quando o tempo de calcinação foi alterado de 2 para 7 h, enquanto que o volume de poros ficou na mesma faixa de 0,8 a 1,0 cm³ g⁻¹. A temperatura de calcinação teve um efeito maior na área superficial, variando de 290 m² g⁻¹ a 670 K para 40 m² g⁻¹ a 1070 K, com quatro horas de calcinação (Sidjabat, D., Trimm, D.L., Wainwright, M.S., 1993).

Mg(OH)₂ (brucita) tem uma estrutura onde os íons magnésio divalentes (Mg²⁺) ocupam os centros de octaedros e cujos vértices são preenchidos por grupos hidroxila (OH). Esses octaedros são unidos através das arestas para formar camadas ou lamelas bidimensionais de brucita, semelhantes a uma folha. Essas lamelas são empilhadas face a face e ligadas através de pontes de hidrogênio (Cavani, Triforò e Vaccari, 1991).

A hidrotalcita ou hidroxicarbonato de magnésio e alumínio é uma argila aniônica cuja estrutura é similar à brucita. A hidrotalcita calcinada foi exposta à atmosfera em diferentes intervalos de tempo e verificadas mudanças em sua estrutura através de análises de DRX. Para a hidrotalcita tratada a 473 K, a exposição à atmosfera por 10 minutos foi suficiente para iniciar a readsorção da água perdida durante o tratamento térmico, com 30 minutos, a reconstrução completa foi obtida. Para a amostra calcinada a 573 K, a reconstrução foi mais lenta e foram necessárias 17 horas de exposição ao ar para a reconstrução completa. Para hidrotalcita calcinada a 773 K, a reconstrução ocorreu para amostra exposta ao ar por 90 dias, ou quando em contato com solução aquosa, de forma que quanto maior a temperatura de calcinação, mais difícil foi a reconstrução pelo ar, devido à formação de uma solução sólida de $Mg_{1-x}Al_xO_{1+2x}$. Isto sugere que a desidroxilação numa

temperatura superior a 773 K implica na formação de ligações M-O-M ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$) entre as camadas adjacentes, tornando uma subsequente rehidroxilação mais difícil. Nesta faixa de temperatura, o arranjo lamelar é perdido, provocando um colapso na estrutura, que se torna similar ao do óxido misto de magnésio e alumínio (Rey e Fornès, 1992).

Na reconstrução da hidrotalcita, a perda das moléculas de água interlamelar entre a temperatura ambiente e 473 K é acompanhada por uma pequena redução no espaçamento da camada. Com a elevação da temperatura, tem-se ainda uma diminuição progressiva no espaçamento, a qual se deve à decomposição dos íons carbonato e das camadas de hidroxilas, mas o mineral ainda pode se rehidratar e recuperar seu espaçamento original (Brindley e Kikkawa, 1980).

2.5.5 Sílica (SiO_2)

Sílica ocorre na natureza, nas variedades cristalinas quartzo, tridimita, cristobalita (cada uma das quais apresentando modificações a baixa e alta temperatura, envolvendo modificações na simetria e densidade), como sílica não-cristalina de grau variável de hidratação, como variedades criptocristalina, e algumas vezes como sílica vítrea. Todas as diferentes formas de sílica dissolvem-se em uma solução 40% de HF, embora com diferentes taxas. A sílica é atacada por soluções alcalinas, mas muito fracamente a não ser que o pH seja 13 ou 14. A sílica reage fortemente com Li_2O (ou hidróxido, nitrato, carbonato, sulfato) para formar um ortosilicato (Li_4SiO_4) e um meta-silicato (Li_2SiO_3) (ponto de fusão 1274 K) (Rochow).

2.6 Digestão dos óxidos mistos

A maior parte dos óxidos é solúvel em HCl. Os silicatos básicos são, em muitos casos, decompostos mediante simples ataque com ácidos minerais, havendo formação de sílica hidratada e sais dos metais. Os silicatos não solúveis em ácidos são decompostos por

meio de fusões alcalinas, principalmente com Na_2CO_3 . A fusão alcalina torna o silicato solúvel em ácidos. Sempre que possível, a maior parte do silicato é dissolvida em ácido e o resíduo submetido à fusão, a fim de diminuir a quantidade necessária do fundente e a introdução de substâncias estranhas à solução.

Quando não se tem em vista a determinação da sílica, o silicato pode ser decomposto pela ação do HF. O excesso de HF é eliminado mediante evaporação com H_2SO_4 . O método de sinterização do silicato com uma mistura de CaCO_3 e NH_4Cl é somente usado no caso da decomposição, tendo em vista a determinação dos alcalinos.

2.6.1 Digestão com HCl

O método de digestão com HCl é empregado principalmente na separação e determinação de silício. A digestão de silicatos solúveis ou insolúveis submetidos a processos prévios de fusão dá lugar à formação de ácido silícico. O ácido silícico é desidratado e insolubilizado mediante evaporação a seco e evaporação a 380-390 K. O resíduo, umedecido com HCl, é extraído com água, filtrado e lavado. Uma pequena parte do ácido silícico passa com o filtrado, podendo ser recuperado através de sucessivas evaporações, desta forma a sílica separada não é pura. Em seguida é realizada a calcinação e pesagem da sílica impura. Para determinar o verdadeiro teor de sílica, o resíduo da calcinação é tratado com HF e H_2SO_4 para volatilizar o silício com tetrafluoreto. O excesso dos ácidos pode ser eliminado por evaporação e o resíduo calcinado. O peso do resíduo corresponde às impurezas e subtraído do peso da sílica impura, fornece a quantidade de sílica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados o método de preparação e caracterização dos catalisadores, o equipamento experimental instalado no laboratório e as condições de realização da reação de acoplamento oxidativo de metano.

3.1 Descrição da preparação dos catalisadores

Realizou-se a preparação dos catalisadores utilizados na reação de acoplamento oxidativo de metano em duas etapas: preparação do suporte e adição do lítio. A Figura 2 apresenta um fluxograma das etapas realizadas na preparação dos catalisadores.

3.1.1 Preparação dos Suportes

Os óxidos mistos de magnésio e silício foram preparados por coprecipitação de hidróxido de magnésio e óxido de silício a partir de uma suspensão de sílica em solução aquosa de nitrato de magnésio com razões nominais de átomos de silício e magnésio, Si/Mg, de 0; 0,0625; 0,125; 0,25; 0,5 e 1,0. Assim, a um béquer de 4 dm³ contendo uma solução 4,0 M de Mg(NO₃)₂·6H₂O (P.A. *Riedel-de-Haën*, pureza mínima 99%, e teores máximos de impurezas: 0,001% NH₄; 0,002% Ca e 0,005% Ba) foi adicionada sílica (Aerosil 200 da *Degussa*, lote n° C200 75 CII, área BET 200 ± 25 m² g⁻¹, composição: 99,8% SiO₂, 0,05% Al₂O₃, 0,03% TiO₂, 0,025% HCl, 0,003% Fe₂O₃), numa das razões Si/Mg estabelecidas acima. A esta suspensão, adicionou-se de forma lenta e contínua (taxa de 5 cm³ min⁻¹) e sob agitação uma solução 0,189M de NH₄OH (P.A. *Merck*, com 25% de NH₃ e teores máximos de impureza: 0,01% de CO₃; 0,001% de Mg e 0,02% de compostos não voláteis) em quantidade estequiométrica. O hidrogel formado permaneceu na água-mãe por 24 h. Após esse período, o gel foi filtrado a vácuo em um papel de filtro quantitativo

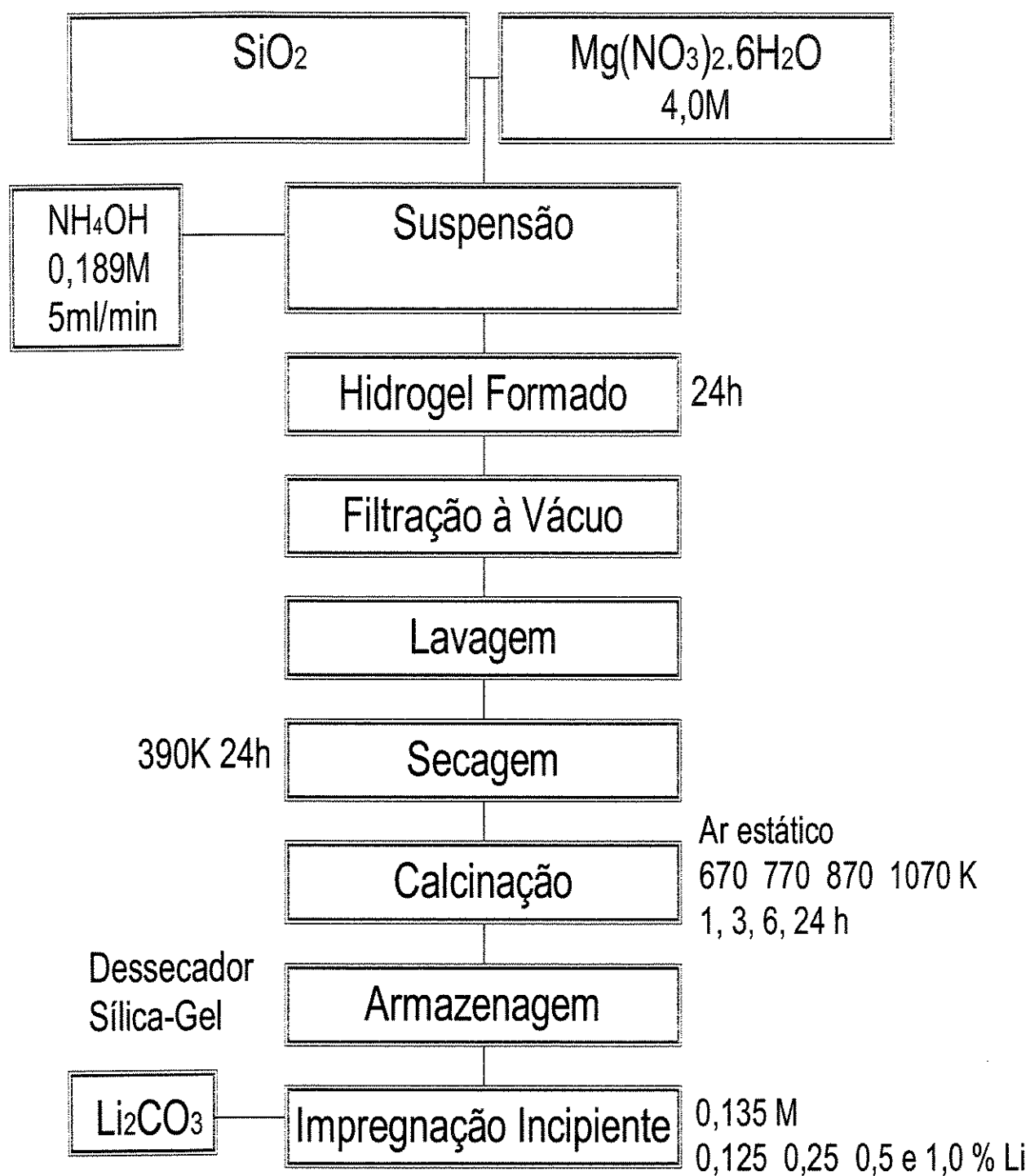


Figura 2 – Fluxograma das etapas de preparação dos catalisadores

(*Whatman n° 42*) e posteriormente lavado com água deionizada, até que o pH da água de lavagem fosse igual ao pH da água deionizada. O gel obtido foi secado em uma estufa *Fanen* modelo 315 SE a 390K por 24 h.

Os sólidos foram calcinados um forno de mufla *EDG* modelo 3000 em ar estático, sendo aquecidos desde a temperatura ambiente até a temperatura de calcinação com uma taxa de aquecimento de 5 K min^{-1} . O MgO foi calcinado a 670, 770, 870 e 1070 K por 1, 3, 6 e 24 h. Os demais foram calcinados a 1070 K por 6 h. Os sólidos foram, então, resfriados e armazenados em frascos dentro de dessecador contendo sílica-gel.

3.1.2 Determinação do ponto úmido

Após a etapa de calcinação, os suportes foram moídos em gral com pistilo. Os sólidos foram peneirados entre 100 e 200 mesh. Gotejou-se lentamente água contida em uma bureta em uma massa de ca. 1g de sólido secado em estufa a 390 K por 12 h até o ponto em que a mistura do sólido e do líquido apresentou uma aparência de lama. Desta forma determinou-se a capacidade de absorção de líquido de cada suporte.

3.1.3 Impregnação com lítio

A partir da capacidade de absorção de líquido, calculou-se o volume necessário de solução de Li_2CO_3 para cada sólido. Os teores nominais de lítio dos sólidos preparados neste trabalho, em porcentagem em peso, foram: 0,125; 0,25; 0,5 e 1,0%. Com a relação entre o volume necessário e o volume de absorção de líquido de cada suporte, calculou-se o número de adições de solução de Li_2CO_3 necessários para obter a porcentagem de lítio desejada.

A solução de Li_2CO_3 (*Sigma L-3876 lote 105H0512*, pureza mínima de 99%) foi preparada com concentração de 0,135 M, próxima da concentração máxima, uma vez que a

solubilidade de Li_2CO_3 em água é de $1 \times 10^{-2} \text{ g cm}^{-3}$ na temperatura ambiente, o que exige um grande número de adições (Gmelin, 1960). Foram preparados 0,70 g de cada sólido.

3.2 Caracterização dos sólidos

Os sólidos foram caracterizados por várias técnicas, nas diferentes etapas de preparação dos catalisadores:

3.2.1 Difração de raios-X (DRX)

As análises dos sólidos por difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro de raios-X *Phillips Analytical* modelo X'Pert PW3050. Realizou-se uma varredura contínua do espectro, utilizando a metodologia do pó (Perego, 1998), com velocidade de $0,02^\circ\text{s}^{-1}$ e com incidência de radiação $\text{K}\alpha\text{-Cu}$ com $\lambda = 1,5406 \times 10^{-10} \text{ m}$. Os dados obtidos foram analisados e tratados no programa PC-APD versão 4.0 (Windows software for automated powder diffraction, 1994).

3.2.2 Fisissorção de N_2

As medidas de área superficial BET e volume de poros foram realizados em um equipamento de adsorção volumétrica *Micromeritics*, modelo ASAP 2010C. Antes da adsorção dos gases cerca de 0,200 g de cada amostra foram aquecidos em um forno de mufla em ar estático a 510 K por cerca de 12 h sendo aquecidos em seguida no equipamento de adsorção sob vácuo de $1 \times 10^{-1} \text{ mbar}$ a 600 K, por no mínimo 2 h. Quando a pressão de $5 \times 10^{-1} \text{ mbar}$ foi atingida, iniciou-se um resfriamento até 450 K e o material foi mantido nessas condições por aproximadamente 3 h antes de se iniciar a medida da isoterma de adsorção de N_2 . As medidas de área superficiais de algumas amostras também

foram realizadas com gás critpônio, em vez de nitrogênio, mantendo-se as demais condições de análise.

3.2.3 Quimissorção de CO₂

Foram realizadas quimissorções de CO₂ das amostras de MgO calcinadas a 670, 770, 870 e 1070 K. Cerca de 0,50 g de cada sólido foram evacuados a 1×10^{-1} mbar por 0,5 h. Em seguida a amostra foi exposta a um fluxo de $1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ de oxigênio por 5 h na temperatura de calcinação (670, 770, 870 ou 1070 K). Antes da medida de adsorção de CO₂, a amostra foi novamente evacuada a 1×10^{-1} mbar, numa temperatura 20 K acima da temperatura de calcinação. Finalmente a adsorção de CO₂ foi efetuada em várias temperaturas variando na faixa entre a temperatura de calcinação e a temperatura ambiente, com intervalo de 50 K entre elas. Essa seqüência de análises foi realizada da maior para a menor temperatura de análise.

3.2.4 Análises Termogravimétrica e Termodiferencial

As análises termogravimétrica e termodiferencial foram realizadas no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), rodovia Dutra km 65, Cachoeira Paulista-SP.

Cerca de 35,0 mg de sólido foram aquecidos em um cadinho de α -alumina desde a temperatura ambiente até 1170 K com uma taxa de 10 K min^{-1} , sob fluxo contínuo de $1,0 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ de uma mistura de 20% O₂ e 80% Ar, e pressão ambiente de 0,987 bar, em uma termobalança Setaram modelo TGA 92 acoplada a um controlador Setaram CS92.

3.2.5 Determinação do teor de lítio

A determinação do teor de lítio nos sólidos foi realizada pela técnica de Espectroscopia de emissão óptica por plasma com acoplamento induzido (ICP-OES). Utilizou-se um Perkin Elmer – Optima 3000 DV na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp. As amostras de Li/MgO-SiO₂ após a adição de lítio, foram novamente calcinadas na temperatura de calcinação. Em seguida, sofreram fusão com tetraborato de sódio e re-suspensão em HCl 1:1.

3.3 Sistema Operacional

A representação esquemática da instalação experimental para medida dos ensaios cinéticos, está apresentada na Figura 3. O sistema apresenta quatro linhas independentes que podem ter suas vazões medidas e controladas. Os cilindros de gás – externos ao laboratório – foram conectados a válvulas reguladoras de pressão, localizadas dentro do laboratório, por tubos de cobre de 6,35 mm (1/4 in). Cada linha de gás foi conectada a uma válvula controladora de vazão *Matheson (MKS Instruments type 247- 4 channel)* também por tubos de cobre de 6,35 mm. Após as válvulas controladoras de vazão, as quatro linhas foram conectadas por tubo de cobre de 3,175 mm (1/8 in) até a entrada no sistema de vidro de reação. O reator é um tubo em U de quartzo. O aquecimento do reator foi realizado por um forno *EDGCOM 5P*, com programação e controle de temperatura. Os gases da corrente de saída do reator eram enviados por uma linha de cobre até o cromatógrafo.

O cromatógrafo utilizado nas análises cinéticas foi um HP 6890 com programador linear de temperatura e com detectores de condutividade térmica (TCD) e de ionização de chama (FID) dispostos em série. O gás de arraste utilizado foi hélio. O programa computacional interligado ao cromatógrafo permitiu uma programação das injeções de gás no cromatógrafo em função do tempo. Com isso foi possível obter dados experimentais por um longo período de tempo (24 h, por exemplo), muito importante no estudo de desativação dos catalisadores.

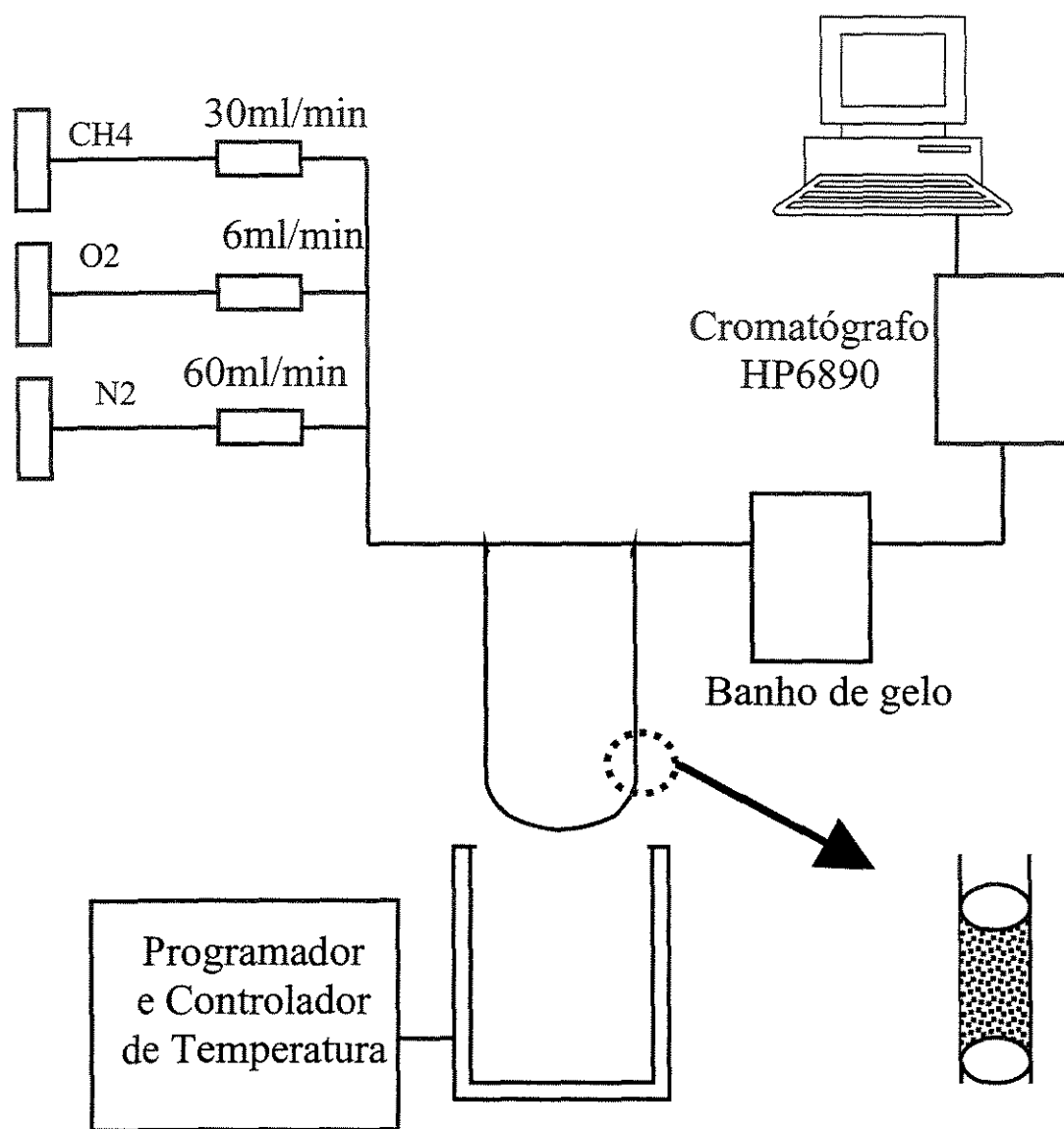


Figura 3 – Representação esquemática da instalação experimental

A coluna cromatográfica para separação dos gases foi uma *Carboxen 1000* (4,57 m × 3,18 mm, com tamanhos de partículas de 45/60 e 60/80 mesh, densidade de empacotamento de 1,64 g m⁻¹), cuja temperatura máxima operação é de 500 K. O condicionamento da coluna foi realizado periodicamente a cada mês, nas seguintes condições: vazão de He de 20,0 cm³ min⁻¹ por 16 h a 500 K.

Utilizou-se a seguinte programação de temperatura da coluna cromatográfica: manteve-se a temperatura em 305 K por 15 min, seguido de aquecimento linear até 485 K com uma taxa de 10 K min⁻¹, mantendo-se neste patamar por 20 min, totalizando 58 min por análise. Como foi necessário um tempo de aproximadamente 10 min para a coluna voltar à temperatura inicial as injeções foram realizadas a cada 70 min.

As curvas de calibração para cada gás foram construídas preparando-se cinco misturas diferentes contendo todos componentes (reagentes, inerte e produtos da reação) com diferentes razões. Cada mistura foi injetada no cromatógrafo 10 vezes e as áreas correspondentes a cada componente da mistura foram medidas. A faixa de pressões parciais de cada componente da mistura sempre esteve na faixa de concentrações esperadas para cada componente. Por exemplo, os pontos da curva de calibração para o N₂ sempre foram tomados numa faixa de 60 a 80% de fração molar da mistura, uma vez que a mistura de alimentação na reação de OCM deve apresentar uma razão N₂/CH₄/O₂ igual a 10:5:1 e o N₂ é inerte para esta reação. Os produtos da reação estavam numa faixa de pressões parciais muito menor, pois procurou-se trabalhar com conversões de CH₄ abaixo de 25%. Na Figura A1 (apêndice) é apresentada a curva de calibração para o CH₄. Os valores de área foram obtidos do cromatograma utilizando o detector de condutividade térmica. Para obtenção da curva de ajuste dos dados, foi utilizado o programa *Origin 5.0*.

Para o cálculo da quantidade injetada de cada gás em cada ensaio, considerou-se o volume do “loop” como 1,00 cm³ (valor fornecido pelo fabricante), temperatura ambiente (climatizado em 290 K), pressão atmosférica local (no laboratório 0,95 bar) e considerou-se a mistura de gases como ideal. A quantidade de cada gás injetada depende também da razão

entre as vazões dos componentes injetados. Desta forma, foi possível determinar a quantidade de cada gás injetado em cada análise, em função destes parâmetros.

3.4 Obtenção de dados cinéticos

3.4.1 Análise dos catalisadores

Uma massa de catalisador de ca. 100,0 mg foi colocada sobre um leito de fibra de quartzo dentro do reator. Sobre o catalisador foi colocado outro leito de fibra de quartzo, fazendo com que os sólidos estivessem sempre na mesma posição dentro do reator. Além disso, procurou-se manter o reator sempre na mesma posição dentro do forno.

Antes da reação ajustou-se a vazão volumétrica de cada reagente e do gás inerte em $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de CH_4 , $6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de O_2 e $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de N_2 na temperatura ambiente (290 K) e pressão ambiente (0,95 bar). Em seguida, as válvulas controladoras da vazão de CH_4 e N_2 foram fechadas, deixando-se passar apenas O_2 pelo sistema reacional. A temperatura foi, então, aumentada até 870 K a uma taxa de 10 K min^{-1} , patamar no qual manteve-se por 2 h. Após este período, as válvulas do CH_4 e do N_2 foram reabertas. A temperatura do sistema foi, então, aumentada a uma taxa de 10 K min^{-1} até a temperatura de reação de 1070 K.

No momento em que o sistema atingiu 1070 K realizou-se a primeira injeção, correspondendo ao tempo de reação zero. Novas injeções foram realizadas a cada 70 min por um período de 5 h. Algumas análises foram realizadas por um período de 24 h.

3.4.2 Medida da energia de ativação

Foram realizadas medidas da energia de ativação para alguns catalisadores, com procedimento similar ao item anterior até a etapa de ativação com oxigênio. Uma vez atingida a temperatura de 870 K, a temperatura do sistema reacional foi aumentada de

870 K até 950 K à taxa de 10 K min^{-1} , onde se tomaram os dados assim que a temperatura era atingida. Depois de terminada esta análise a 950 K aumentou-se a temperatura do sistema reacional em 20 K, repetindo-se o procedimento de tomadas de dados experimentais até o sistema atingir 1070 K. Após o sistema ter atingido 1070 K, as tomadas de dados experimentais foram realizadas a cada 70 min, com o objetivo de medir a desativação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais da caracterização dos sólidos obtidos pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial e (ATD), adsorção física de N_2 e quimissorção de CO_2 . Serão também apresentados os resultados da taxa de reação para os sólidos na reação de acoplamento oxidativo de metano, ensaios de desativação, medida de energia de ativação e um desenvolvimento matemático dos resultados experimentais.

4.1 Preparação dos precursores

Preparou-se o precursor $Mg(OH)_2$ por co-precipitação de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e NH_4OH . O tempo e temperatura de calcinação e o tempo de armazenamento foram variados. Diferentes amostras de $Mg(OH)_2$ (precursor 0Si/Mg) foram calcinadas a 670, 770, 870 e 1070 K, por tempos de calcinação de 1, 3, 6 e 24 h.

Conforme as diferentes condições em que se realiza a etapa de calcinação do precursor, espera-se obter materiais com diferentes estruturas físicas (área superficial, distribuição de volume de poros e concentração superficial de sítios ácidos ou básicos). Abaixo de 670 K, a conversão de $Mg(OH)_2$ em MgO pode não ser completa, ao passo que o aumento da temperatura de calcinação, resulta na sinterização do sólido.

4.1.1 Caracterização por difração de raios-X (DRX)

Os valores dos ângulos 2θ das substâncias encontram-se tabelados no apêndice. Os valores dos ângulos 2θ em todos os picos presentes no difratograma do sólido obtido após a precipitação da solução de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ com NH_4OH , lavagem e secagem a 400 K foram identificadas como sendo $Mg(OH)_2$ (Figura 4). Após a calcinação deste sólido a 670 K por 1h (670-1-0) (670 representa a temperatura de calcinação em K; 1 representa o

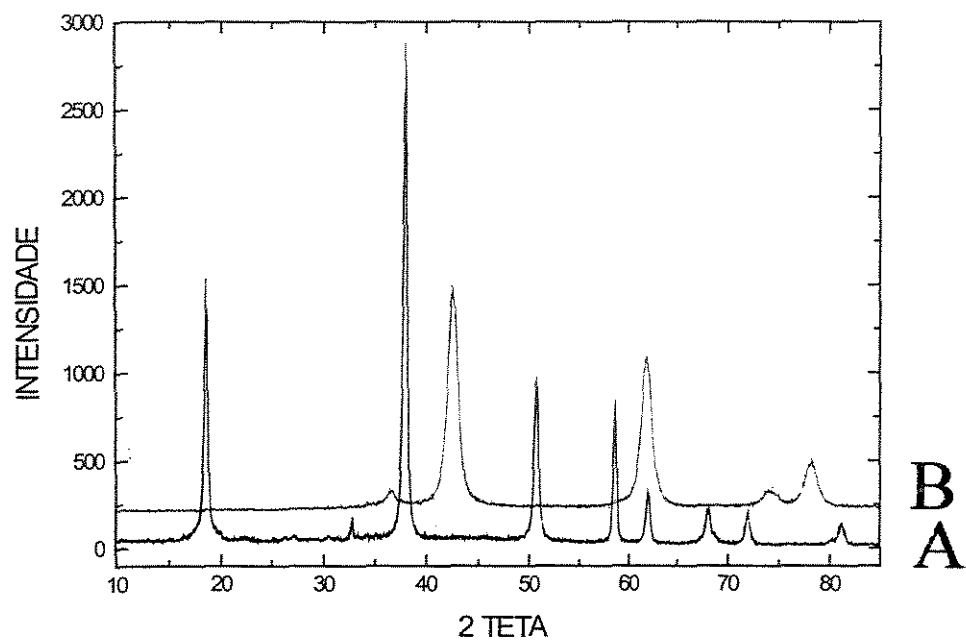


Figura 4 - Difrátogramas de raios-X do sólido 670-1-0 antes (A) e após (B) à calcinação

tempo de calcinação em horas; 0 representa o tempo de armazenamento, em dias), o difratograma deste sólido apresentou os picos referentes ao sólido MgO (Figura 4).

Além disso, não se observou nenhum pico nos ângulos referentes ao Mg(OH)_2 , indicando que a calcinação a 670 K por 1 h foi suficiente para transformar todo o Mg(OH)_2 em MgO. Na Figura 4 e nas figuras posteriores, os difratogramas estão defasados no eixo das ordenadas, para melhor visualização.

Após a calcinação a 670 K, armazenou-se o sólido em dessecador contendo sílica gel. Alíquotas deste sólido foram retiradas do dessecador após 3 e 40 dias e novamente analisados por DRX, sem nenhum tratamento adicional (Figura 5). Após 3 dias de armazenagem, observou-se outros picos, além daqueles referentes ao MgO. Além disso, estes novos picos encontram-se nos ângulos 2θ referentes ao Mg(OH)_2 , sugerindo que MgO foi sendo convertido a Mg(OH)_2 pela reação com a água do ambiente. Quanto maior o tempo de armazenagem, maior a intensidade dos picos de Mg(OH)_2 e menores os picos de MgO. Portanto, estes resultados mostraram que a condição de calcinação mais branda, embora seja suficiente para conversão do hidróxido a óxido de magnésio, permitiu facilmente sua reconversão em Mg(OH)_2 .

Estudou-se também o efeito do tempo de calcinação. Os difratogramas de raios-X das amostras calcinadas a 770 K, por 1 h, 6 h e 24 h (Figura 6) mostraram um aumento da cristalinidade (maior intensidade do pico MgO de DRX) com o aumento do tempo de calcinação. Isto está de acordo com os resultados obtidos para calcinação de MgO, SiO_2 e Al_2O_3 por Rynkowski et al. (1996) e MgO por Sidjabat et al. (1993).

Como as amostras calcinadas a 670 K foram convertidas parcialmente em Mg(OH)_2 apenas absorvendo a umidade do ar, procurou-se saber se a adição de água ao sólido calcinado a 670 K também resultaria em sua conversão a Mg(OH)_2 . Esta informação é necessária, pois numa etapa posterior durante a preparação dos catalisadores, a adição do lítio é realizada em soluções aquosas. Na Figura 7 é apresentado o efeito da adição de água pelo método de impregnação incipiente à amostra 670-1-40. O pico principal no espectro de DRX, relativo a MgO ($2\theta = 42^\circ$), não está mais presente na análise após a adição de água.

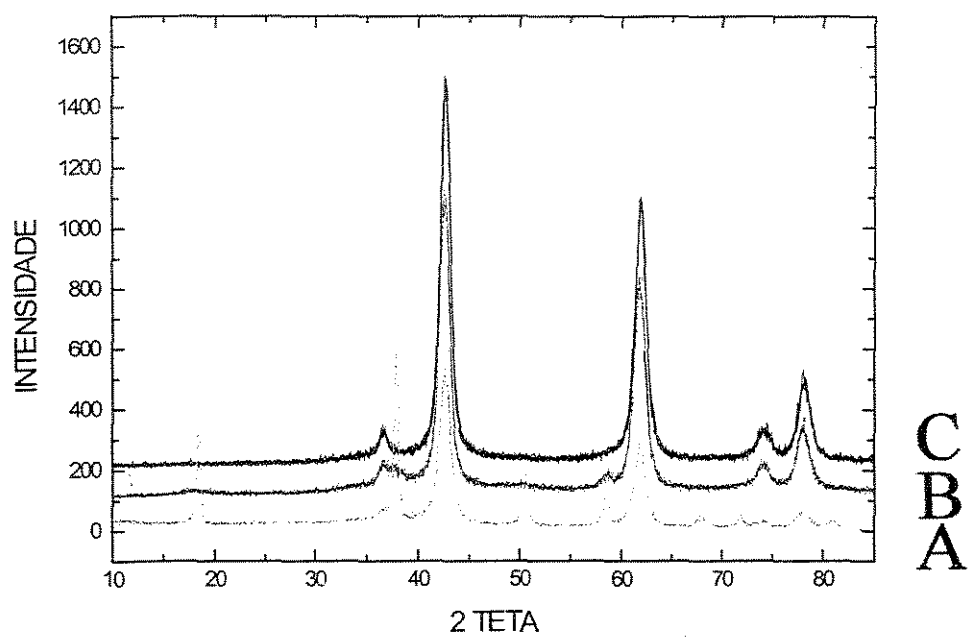


Figura 5 – Mg(OH)_2 calcinado a 670 K por 1 h: influência do tempo de armazenamento: (A) 1 dia, (B) 3 dias e (C) 40 dias

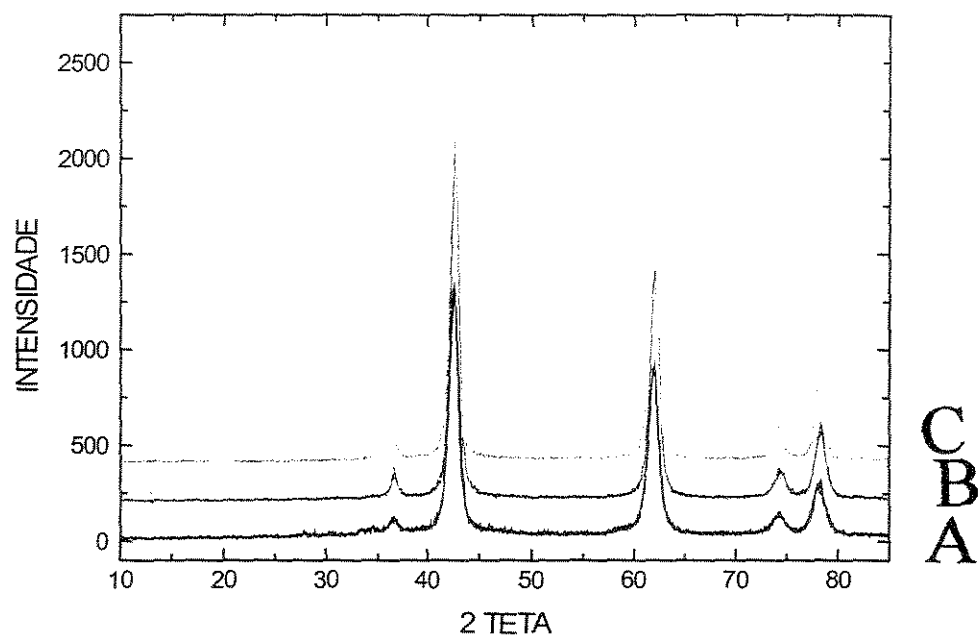


Figura 6 – Influência do tempo de calcinação na estrutura do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calcinado a 770 K por: (A) 1 h, (B) 6 h e (C) 24 h

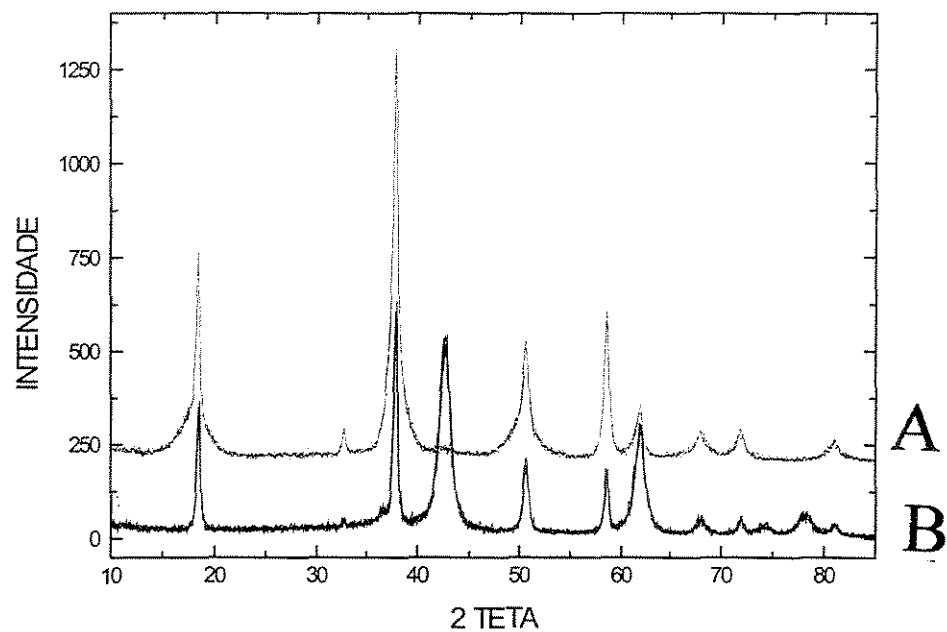


Figura 7- Influência da adição de água pelo método de impregnação incipiente na estrutura do sólido 670-1-40: antes da adição de água (A) e após adição de água (B)

Resultados de DRX indicaram que todo MgO presente na amostra se converteu a Mg(OH)_2 após adição de água.

Quanto maior a temperatura de calcinação, maior a cristalinidade da amostra (maior a intensidade do pico principal) (Figura 8). O mesmo se observa para amostras calcinadas para tempos de calcinação maiores (6 e 24 h).

A conversão de MgO a Mg(OH)_2 ocorre à medida que o tempo de armazenagem aumenta. A análise DRX do sólido calcinado a 870 K por 1 h sugere que após 50 dias de sua calcinação, o óxido não se converteu a hidróxido (Figura 9). Além disso, observa-se que uma grande parte de MgO transformou-se em Mg(OH)_2 , com a adição de água. A mesma comparação foi realizada para o sólido 870-24-50 (Figura 10). Neste caso, a adição de água também resulta na conversão de MgO a Mg(OH)_2 .

Calcinou-se uma amostra de precursor a 1070 K por 6 horas. A análise de DRX imediatamente após a calcinação e após a adição da água mostra que parte de MgO foi convertido em Mg(OH)_2 (Figura 11). Neste caso, porém, a conversão foi menor que nos casos anteriores. De qualquer forma, a adição da água ao MgO sempre resultou na conversão total ou parcial a Mg(OH)_2 .

Em função desses resultados resolveu-se estudar a possibilidade de realizar a adição da solução de Li_2CO_3 em um outro solvente. Etanol foi adicionado pelo método de impregnação incipiente ao sólido 670-1-90. A amostra continha a fase MgO antes da adição de etanol (Figura 12). Após a adição de etanol, parte de MgO foi convertido a Mg(OH)_2 . Portanto, o etanol é capaz de provocar uma mudança na estrutura do Mg(OH)_2 .

Realizaram-se ensaios para verificar a solubilidade de Li_2CO_3 em etanol. Experimentalmente, com uma razão em volume ($\tau = \text{volume etanol} / \text{volume etanol} + \text{água}$) igual 0%, a solubilidade foi de $7,8 \text{ g cm}^{-3}$; com $\tau = 10\%$, a solubilidade foi de $3,6 \text{ g cm}^{-3}$; com $\tau = 40\%$ o Li_2CO_3 não se solubilizou. Como se constata, a solubilidade diminui drasticamente com o aumento da razão em volume de etanol / (etanol + água). Com isso, torna-se inviável a adição de uma solução etanol-água ao precursor, pois seriam necessários um número excessivamente grande adições de solvente (mais que 50 adições).

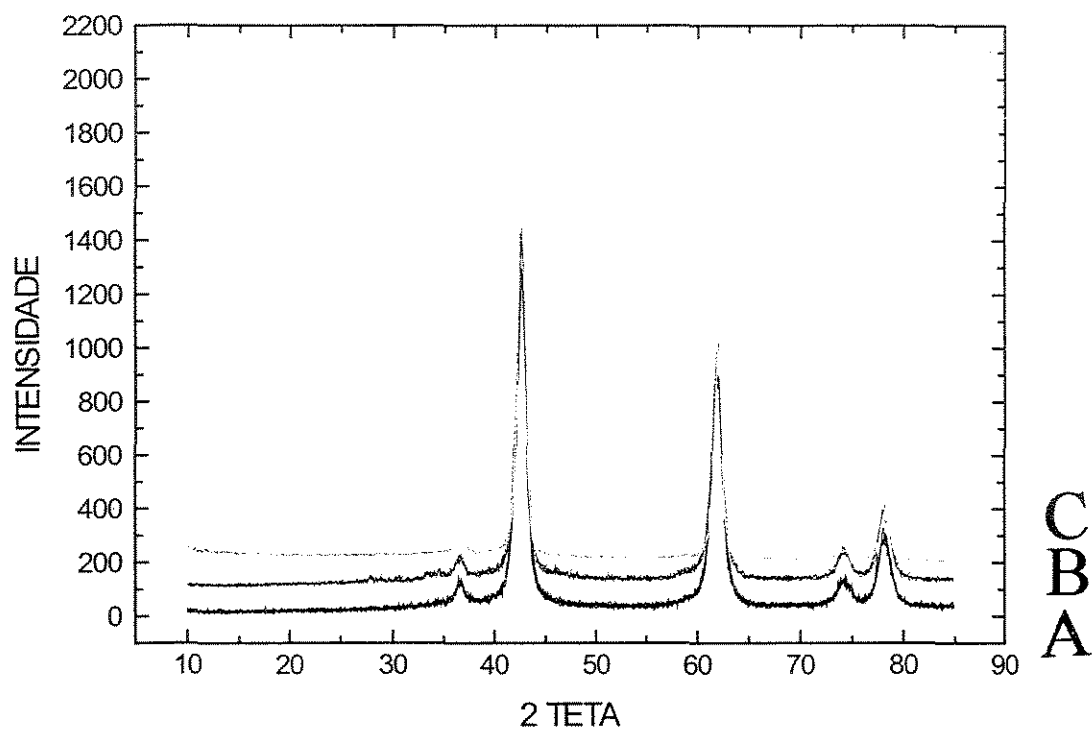


Figura 8 – Influência da temperatura de calcinação na estrutura do sólido $\text{Mg}(\text{OH})_2$ imediatamente após a calcinação por 1 h na temperatura de (A) 670 K, (B) 770 K e (C) 870 K

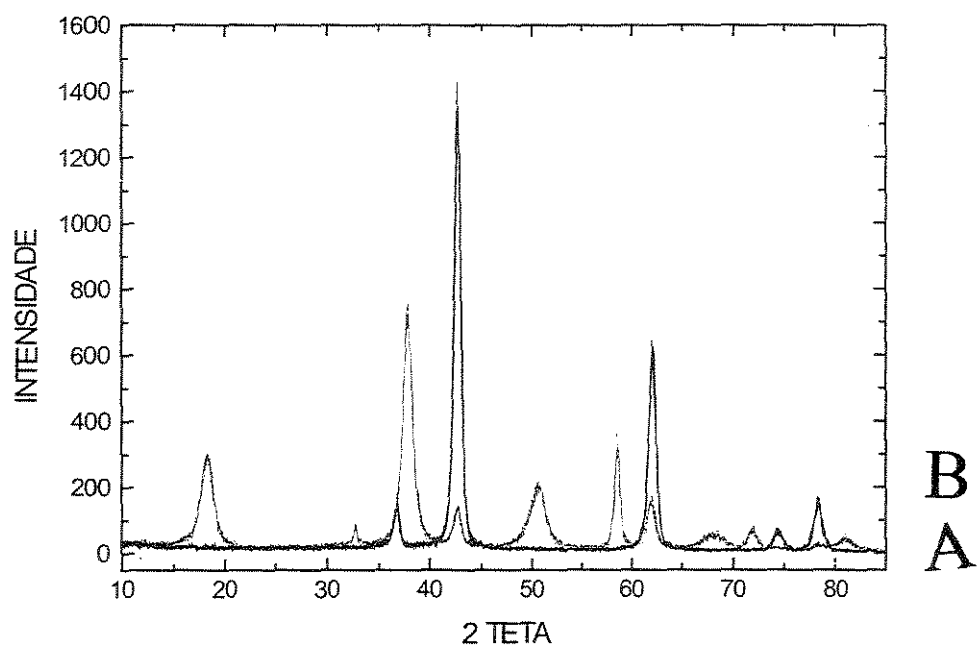


Figura 9 - DRX da amostra 870-1-50 antes (A) e após a adição de água (B) pelo método de impregnação incipiente

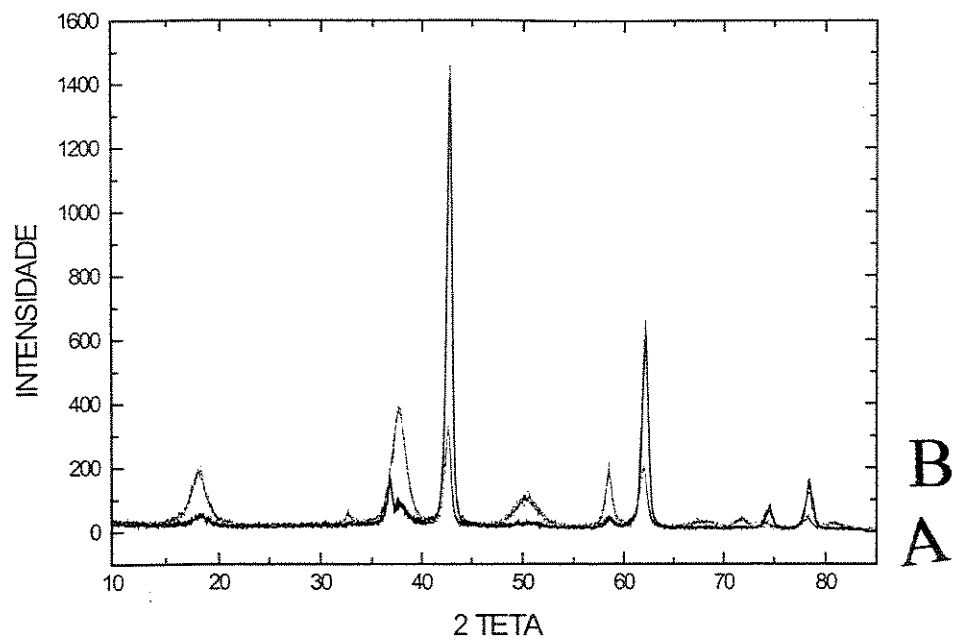


Figura 10 – DRX da amostra 870-24-50 antes (A) e após a adição de água (B) pelo método de impregnação incipiente

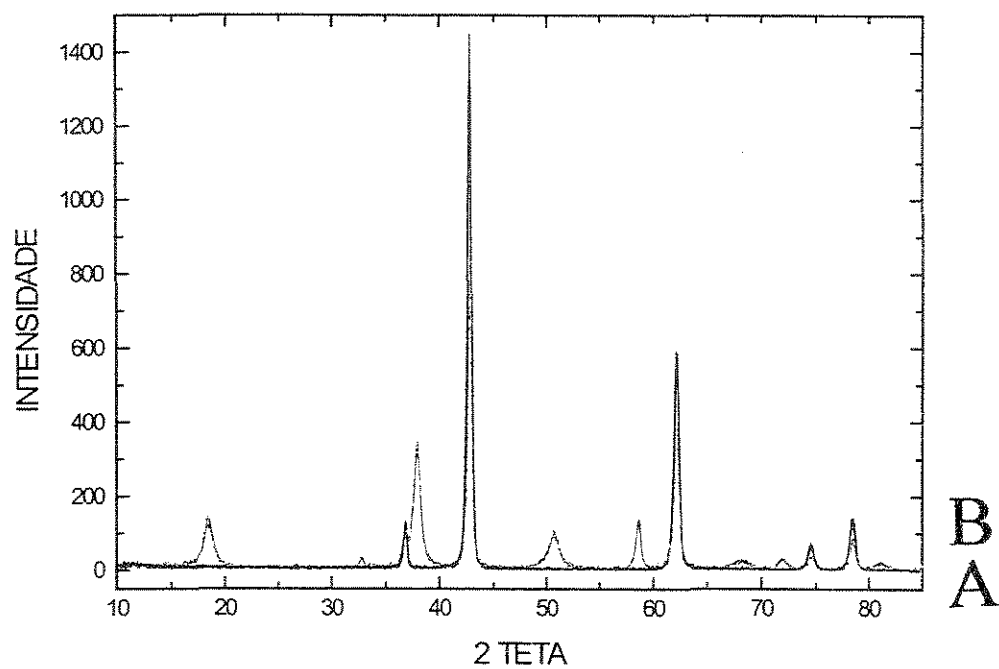


Figura 11 - DRX amostra 1070-12-0 antes (A) e após adição de água (B) pelo método de impregnação incipiente.

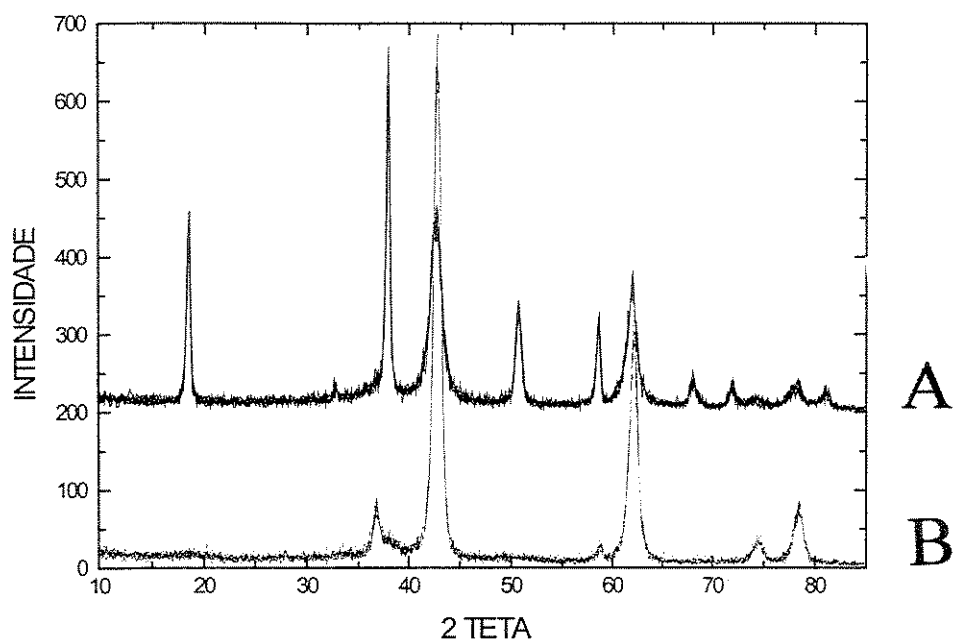


Figura 12 - Influência da adição de etanol pelo método de impregnação incipiente ao sólido 670-1-90: (A) antes da adição e (B) após adição do etanol

Outra sugestão foi verificar o efeito do etanol na etapa de lavagem do precursor, até então realizada somente com água deionizada. O precursor foi preparado conforme técnica já estabelecida; seguido de filtração com o licor-mãe, posteriormente água deionizada e em seguida uma solução etanol-água com os seguintes razões em volume: 20, 50 e 100%. Os sólidos foram secados conforme técnica já estabelecida. Foram realizadas análises de DRX e nos três casos constatou-se apenas a presença de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, mostrando que a lavagem do precursor com etanol não resulta na remoção de água da estrutura das partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura 13).

O ensaio seguinte foi verificar até que ponto a adição de etanol numa solução de diferentes razões etanol/água resulta na transformação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em MgO (a partir de uma amostra inicialmente calcinada). Tomou-se então a amostra 670-2. Realizaram-se ensaios de DRX antes da adição de algum solvente e com adição de uma solução etanol-água por impregnação incipiente com as seguintes razões em volume de etanol: 0, 10, 50, 100%. (Figura 14). Anterior à adição de solvente, a amostra continha apenas MgO (antes da impregnação, Figura 14). Com a adição da mistura de solventes, constata-se que quanto maior o teor de etanol, mais cristalino o pico referente ao $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sendo que em todos os casos, constata-se presença de MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Para o caso em que somente etanol (100% etanol) foi adicionado, constatou-se a presença de MgO e somente pequena quantidade de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Desta forma, a adição de outro solvente é inviável, uma vez que somente etanol puro poderia dificultar a transformação de MgO em $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Por outro lado, se a solubilidade de Li_2CO_3 em água é pequena, a solubilidade de outros solventes é muito menor. Portanto, em função desses resultados, a técnica de preparação dos sólidos foi a adição de soluções aquosas de Li_2CO_3 , não sendo utilizado outro solvente.

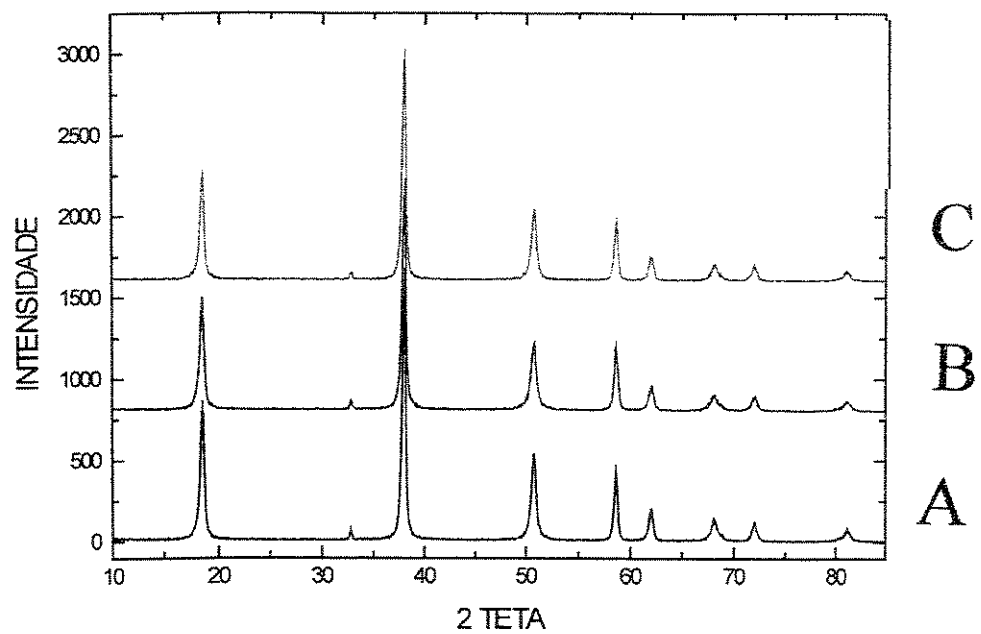


Figura 13 - Influência da razão etanol / (etanol+água) na solução de lavagem dos precursores: (A) 20% etanol , (B) 50% etanol e (C) 100% etanol

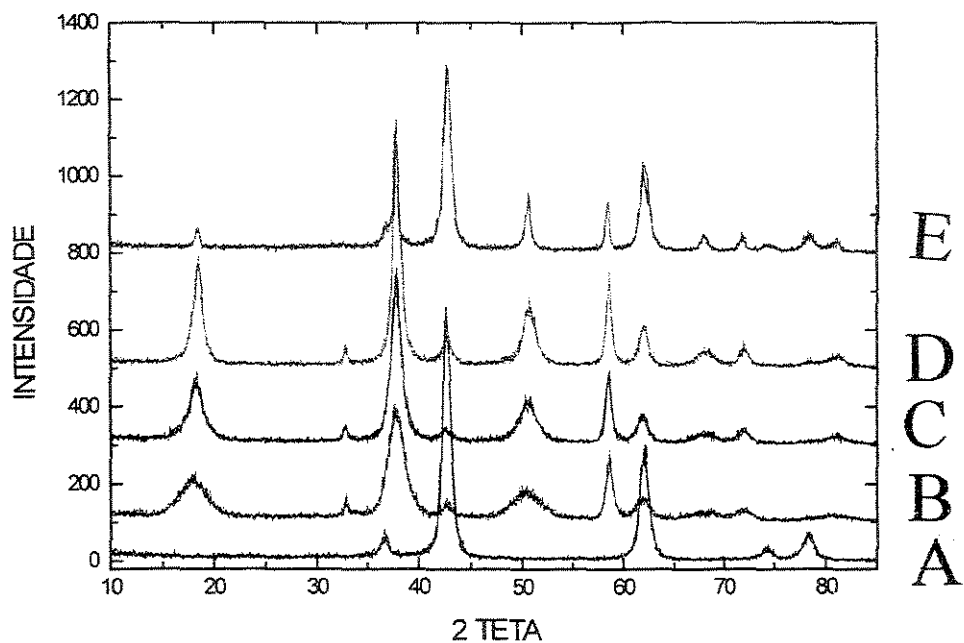


Figura 14 - Influência da razão etanol/(etanol+água) na solução de impregnação do sólido $\text{Mg}(\text{OH})_2$: (A) antes da impregnação, (B) 0% de etanol, (C) 10% de etanol, (D) 50% de etanol e (E) 100% etanol

4.1.2 Área Superficial BET

Os resultados de área superficial BET dos precursores calcinados em diferentes condições de temperatura e tempo estão apresentados na Figura 15. Observa-se que quanto maior a temperatura de calcinação, menor a área superficial, atribuída à sinterização do sólido com o aumento da temperatura. Constata-se também que o aumento do tempo de calcinação promoveu uma diminuição da área superficial, atribuída ao mesmo efeito. Contudo, o efeito da temperatura é mais significativo do que o tempo de calcinação.

A Figura 16 apresenta o efeito do tempo de armazenamento do sólido. Constata-se que a adsorção de água e transformação de parte de MgO a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nos sólidos, conforme verificado nas análises de difração de raios-X, pouco afeta a área superficial.

4.1.3 Quimissorção de CO_2

Quanto maior a temperatura de calcinação, menor o volume da monocamada encontrado, conforme valores da Tabela 5, para os sólidos de MgO calcinados em diferentes temperaturas. Esta variação no volume da monocamada pode estar relacionado também à área superficial BET, já que apresentam comportamento diretamente proporcional.

Tabela 5 – Volume de uma monocamada e área superficial BET em função da temperatura de calcinação de MgO

Temperatura (K)	V_m ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
670	7,30	272
770	2,95	120
870	2,50	68
1070	1,50	30

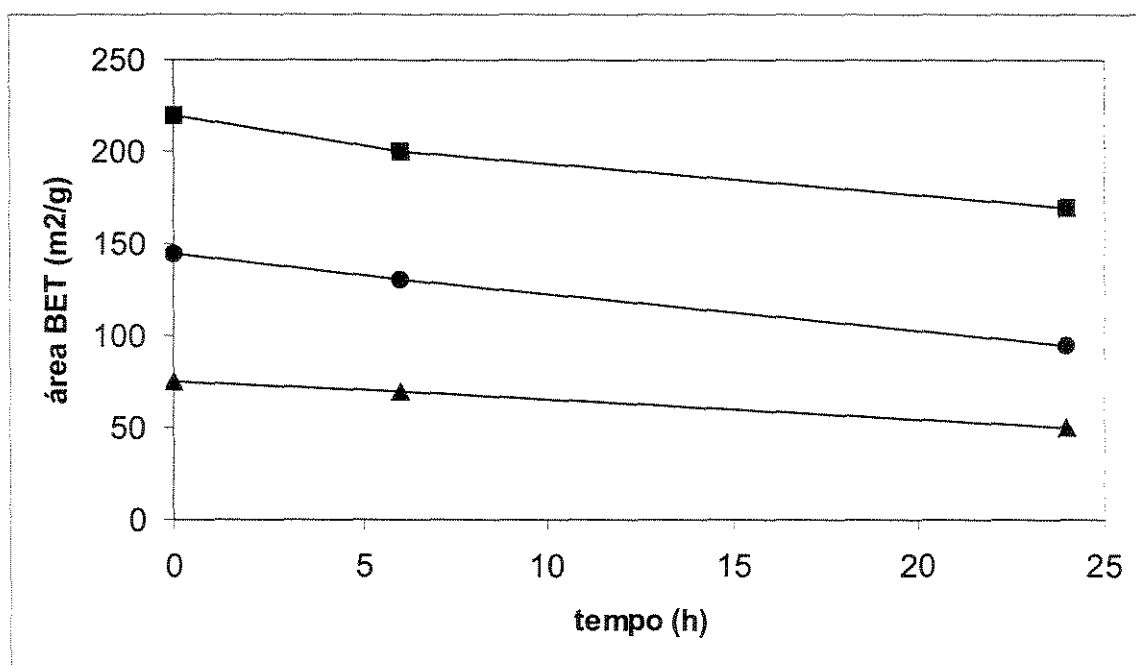


Figura 15 – Influência do tempo de calcinação na área superficial BET do sólido $\text{Mg}(\text{OH})_2$ armazenado por 40 dias após a calcinação nas temperaturas de 670 K (■), 770 K (●) e 870 K (▲)

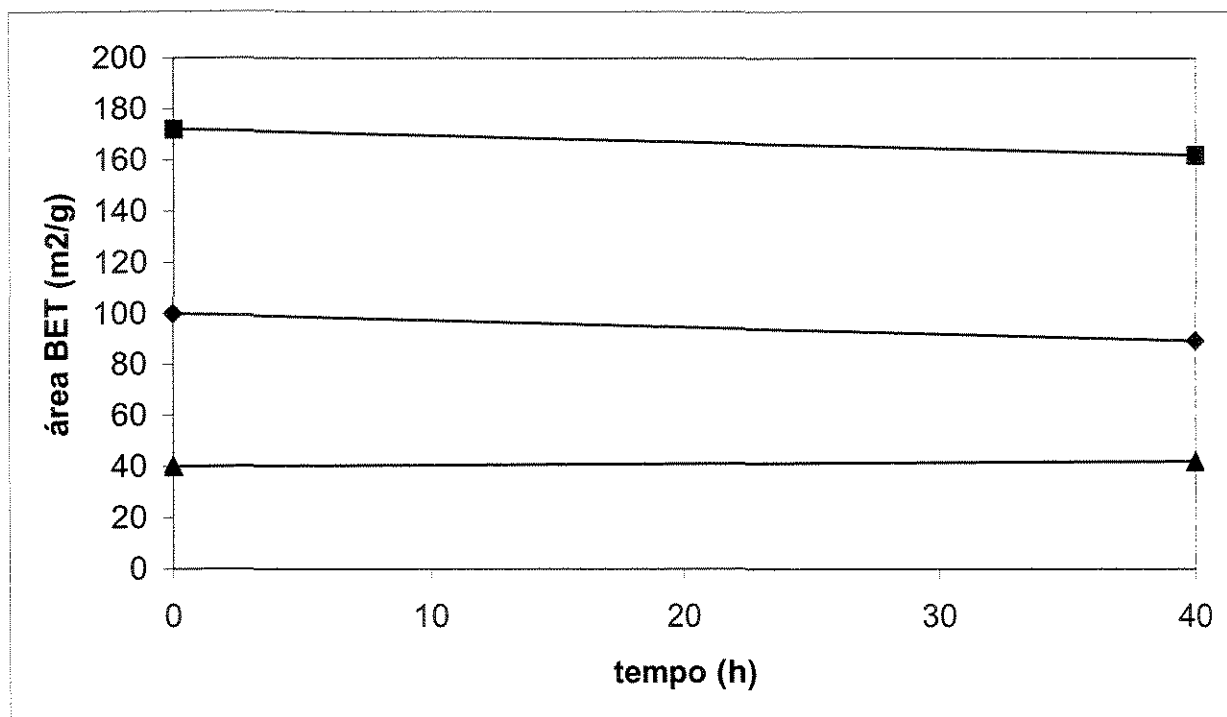


Figura 16 - Influência do tempo de armazenamento na área superficial BET das amostras de Mg(OH)_2 calcinadas por 24 h nas temperaturas de 670 K (■), 770 K (●) e 870 K (▲)

Quanto maior a temperatura de análise, menor a quantidade de CO₂ adsorvida. Para o sólido calcinado a 770 K por 6 horas, as isotermas de adsorção são apresentadas na Figura 17. Foi possível construir as isóbaras, representadas na Figura 18. Com as isotermas, assumiu-se o volume de uma monocamada (V_m) como a maior quantidade de CO₂ adsorvida, que ocorre na menor temperatura de análise. Com esse valor, foi possível determinar o grau de cobertura para cada ensaio ($\theta = V/V_m$). Construíram-se então isóbaras com θ em função da temperatura.

Foram obtidos o calor isostérico de adsorção para cada grau de cobertura de cada sólido. Todo procedimento para determinação do calor isostérico de adsorção (apresentado no apêndice) foi realizado para todas as amostras e a variação do calor isostérico de adsorção (Q_{st}) em função do grau de cobertura (θ) está apresentado na Figura 19. Em todos os casos, a adsorção foi fraca, da ordem de 1 a 2 kJ mol⁻¹. O calor isostérico de adsorção apresenta menor variação em função do grau de cobertura para amostras com temperatura de calcinação mais elevadas. Em temperaturas de calcinação menor, a adsorção de CO₂ está influenciando a adsorção de outro CO₂. Em temperaturas mais elevadas, os sítios de adsorção de CO₂ estão mais afastados. Como uma mudança no Q_{st} em função de θ é influenciada pela presença de espécies adsorvidas vizinhas, uma menor diminuição de Q_{st} com θ para amostras calcinadas a elevadas temperaturas (1070 K) sugere que a superfície torna-se mais homogênea, ou seja, a adsorção é similar ao modelo do tipo de Langmuir. Para amostras calcinadas em temperatura menor (670 K), observa-se que o calor isostérico Q_{st} diminui exponencialmente com o grau de cobertura, de acordo com o modelo de Freundlich (Froment, 1987). Para as amostras calcinadas nas temperaturas de 770 K e 870 K, constata-se que o calor isostérico diminui linearmente com o grau de cobertura, conforme modelo de Tenkin (Froment e Bischoff, 1979).

Como uma tendência geral, observa-se que o calor de adsorção está diminuindo à medida que aumenta a quantidade adsorvida. Isso significa que a superfície é não uniforme e que os centros mais fortes são ocupados em primeiro lugar (menor grau de cobertura). O aumento do calor isostérico com o grau de cobertura pode ser atribuído a um erro experimental, já que está se tratando de adsorções fracas.

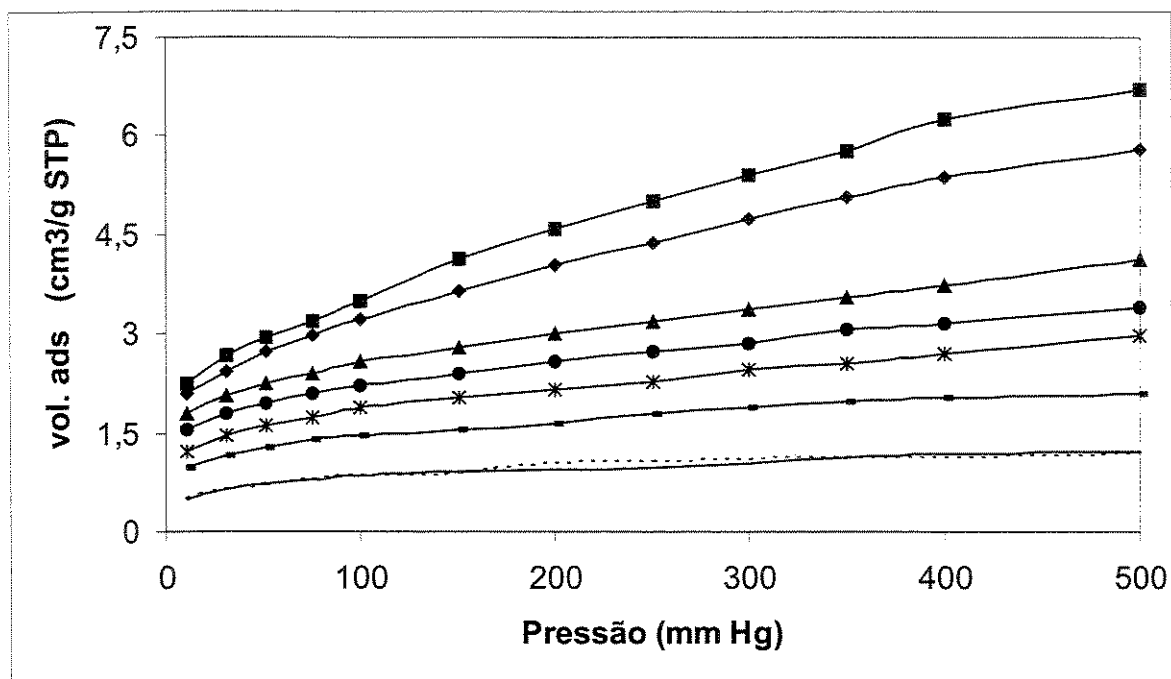


Figura 17 – Isotermas de adsorção de CO₂ do sólido 770-6 nas temperaturas de 298 K (■), 323 K (◆), 373 K (▲), 423 K (●), 473 K (★), 523 K (-), 673 K (----) e 723 K (___)

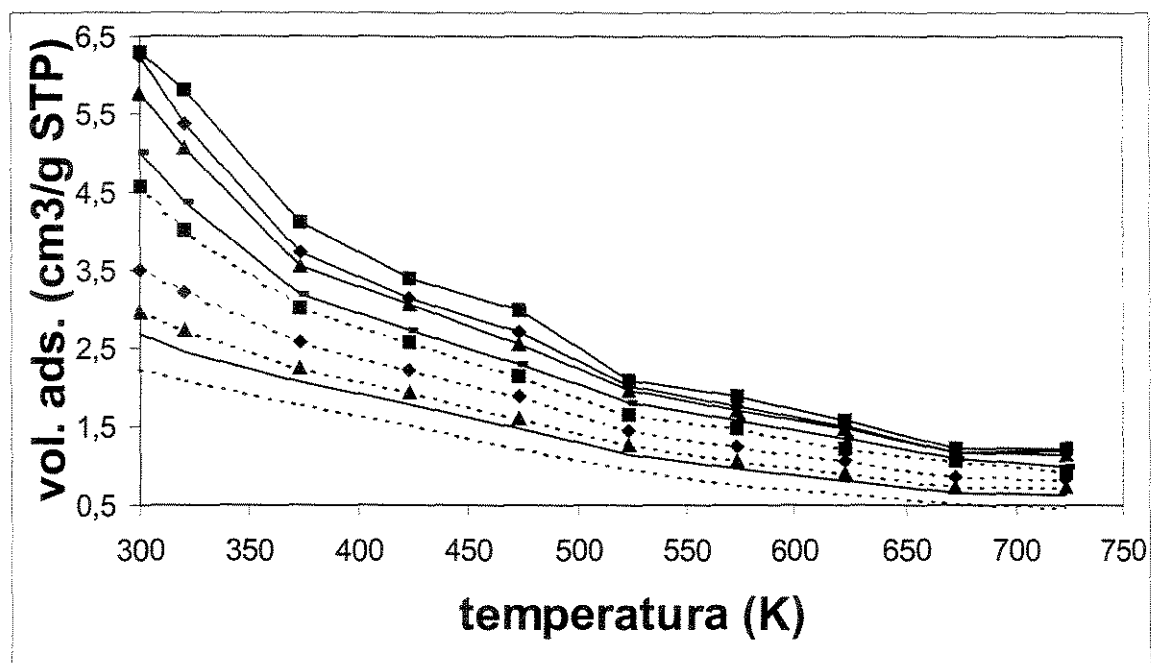


Figura 18 – Isóbaras do volume de CO₂ adsorvido pelo sólido 770-6 em função da temperatura nas pressões de 0,013 bar (■), 0,040 bar (◆), 0,067 bar (▲), 0,133 bar (-), 0,267 bar (...■...), 0,400 bar (...◆...), 0,533 bar (...▲...), 0,600 bar (____), 0,667 bar (.....)

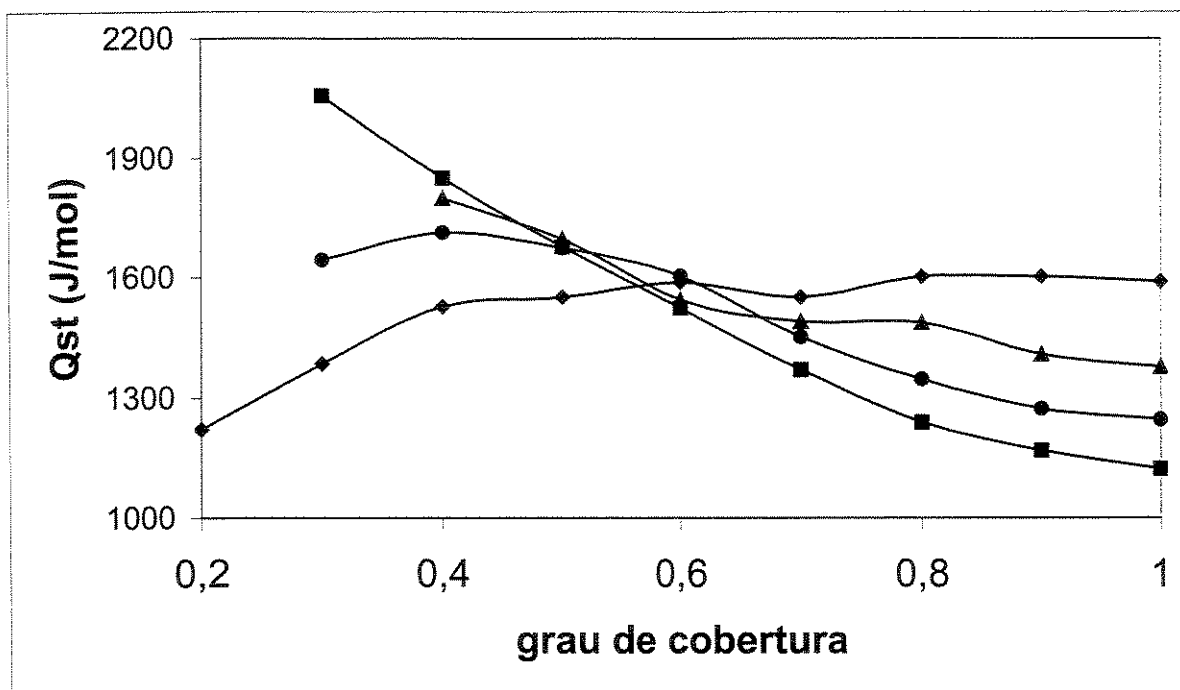


Figura 19 – Calor isostérico de adsorção (Q_{st}) em função do grau de cobertura (θ) de $Mg(OH)_2$ calcinado a 670 K (■), 770 K (●), 870 K (▲) e 1070 K (◆)

Observou-se também um grau de cobertura abaixo do qual o calor isostérico de adsorção de CO_2 é mais influenciado pelo maior número de vizinhos na superfície e acima deste Q_{st} é menor. Este grau de cobertura para estes sólidos é entre 0,5 e 0,6 (Figura 19).

4.1.4 Isotermas de Adsorção de N_2

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o sólido 870-24-0 são bastante similares, havendo histerese a baixas pressões, indicando que o sólido contém mesoporos (Figura 20). O diâmetro médio dos poros ficou na faixa de 30,0 nm, região de mesoporos. O sólido 670-1 apresentou diâmetro de poros variando entre 1,7 e 156 nm, com diâmetro médio de 6,4 nm, com a maioria dos poros na região de mesoporos (Figura 21). Desta forma, mesmo os sólidos tendo a mesma composição química, uma vez que foram preparados de mesma forma, a etapa de calcinação determina a estrutura dos materiais, apresentando diferentes composições morfológicas.

A Tabela 6 apresenta os valores de área superficial BET, volume e diâmetro médio de poros dos sólidos MgO tratados em diferentes condições de temperatura, tempo de calcinação e de armazenamento, além do sólido antes de qualquer tratamento térmico, $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$. Quanto maior o tempo e a temperatura de calcinação, menor o volume de poros das amostras (Figura 22). Quanto maior o tempo e temperatura de calcinação, maior o diâmetro médio dos poros formados (Figura 23). Os sólidos com maior temperatura de calcinação apresentam menor volume de poros (Figura 24).

Quanto maior a temperatura de calcinação, menor a área superficial BET, medida pela fisissorção de N_2 , para um mesmo tempo de calcinação de 24 h, imediatamente após a calcinação (Figura 25). Observa-se que numa temperatura mais elevada, a área superficial é menos sensível à temperatura de calcinação. A Figura 26 mostra a relação entre a temperatura de calcinação e o volume dos poros, sendo que numa temperatura mais elevada, menores são os volumes dos poros. Já a Figura 27 indica uma relação inversa, com o aumento da temperatura de calcinação, maiores são os diâmetros médios das partículas formadas.

Os resultados de análises DRX e medidas de fisissorção de N₂ sugerem que o aumento do tempo e temperatura de calcinação favorecem a formação de MgO, mas por outro lado, forma partículas com menores valores de área superficial BET, medida pela fisissorção de N₂ e partículas com diâmetro médio maior.

Tabela 6 – Dados experimentais da fisissorção de N₂ tratados em diferentes condições de tempo, temperatura e tempo de armazenamento.

Sólido	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de Poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro Médio dos Poros (nm)
670-1-0	223	0,36	6,37
670-6-0	272	0,33	13,85
670-24-0	170	0,35	8,07
670-24-40	160	0,37	9,12
770-1-40	142	0,28	7,78
770-6-40	120	0,30	9,95
770-24-0	100	0,33	13,14
770-24-40	88	0,29	13,22
870-1-0	65	0,35	21,44
870-1-40	83	0,35	16,61
870-6-40	68	0,32	18,99
870-24-0	41	0,31	29,97
870-24-40	45	0,27	23,84
1070-12-0	30	0,26	34,41
Mg(OH) ₂	16	0,12	27,97

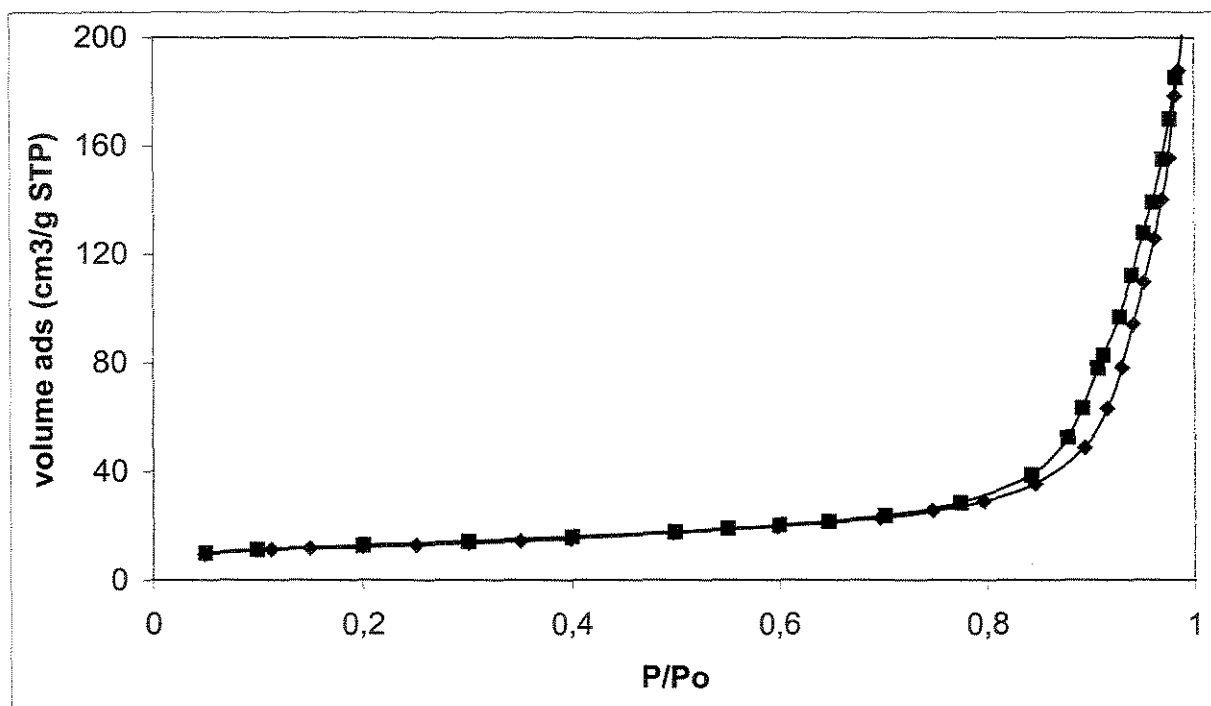


Figura 20 – Isotherma de adsorção de N₂ a 77 K do sólido 870-24-0 na adsorção (◆) e na dessorção (■)

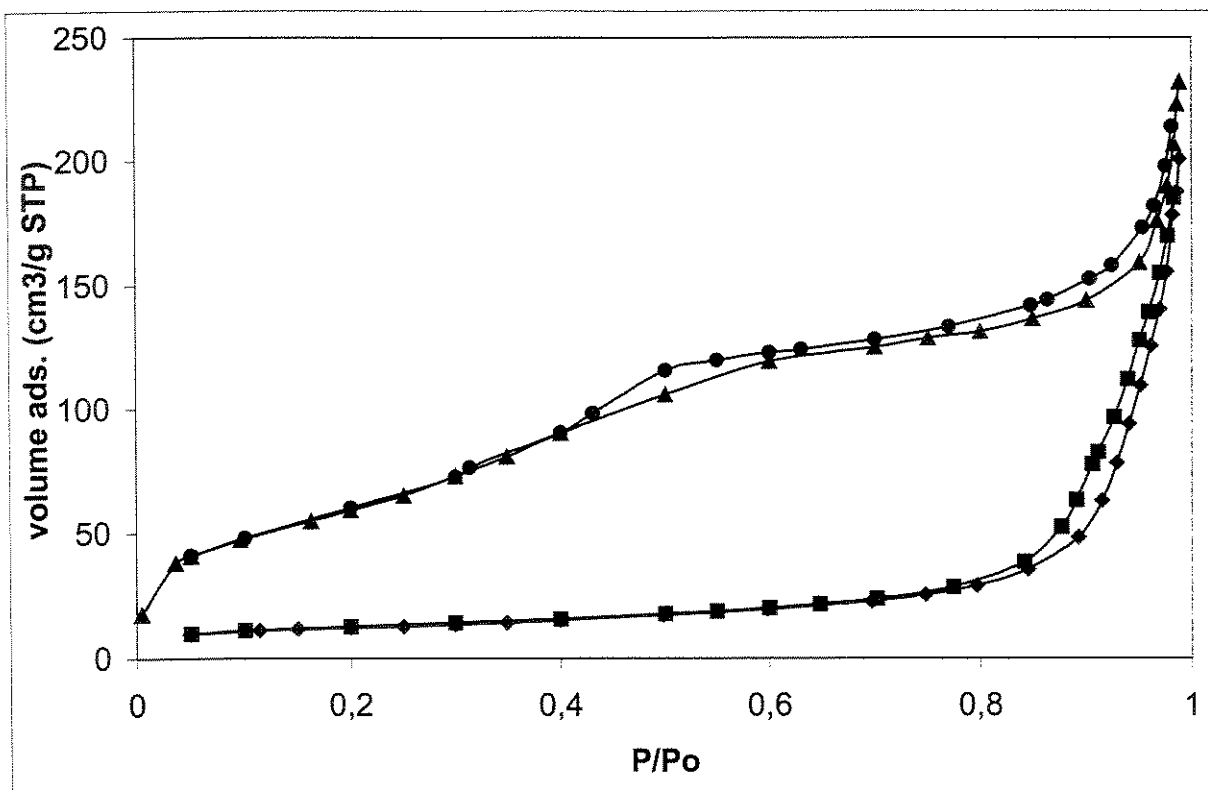


Figura 21 – Isotermas de adsorção de N₂ a 77 K do sólido 670-1-0 na adsorção (▲) e na dessorção (●) e do sólido 870-24-0 na adsorção (◆) e na dessorção (■)

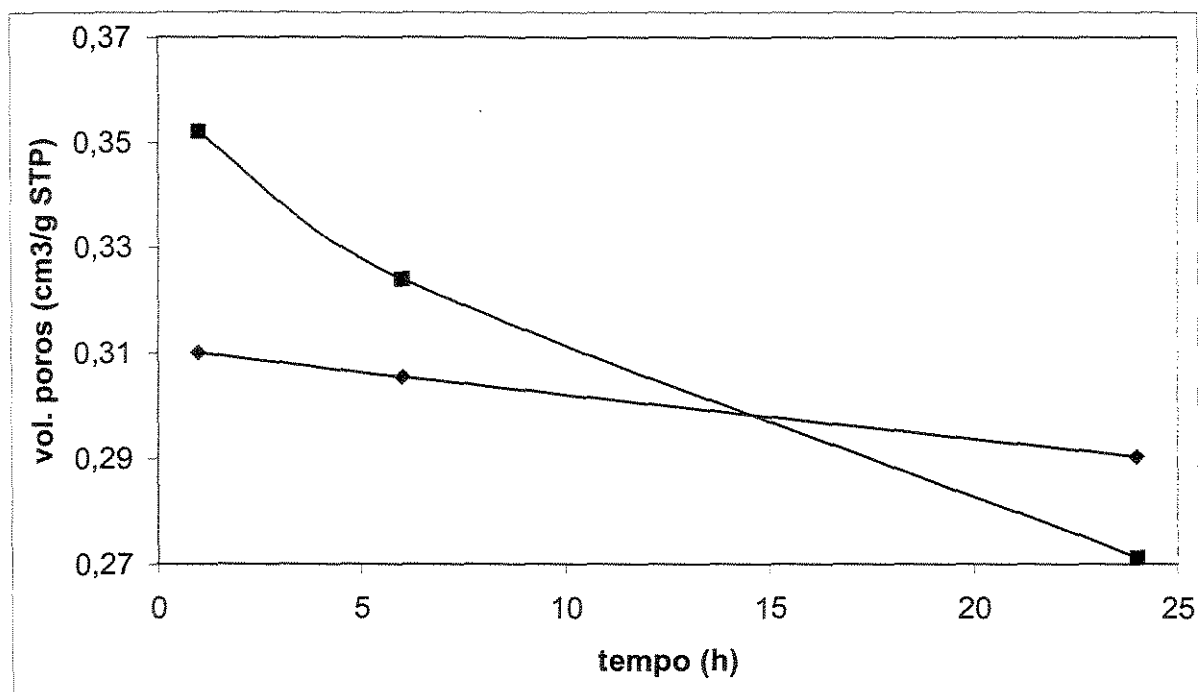


Figura 22 – Volume dos poros de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ armazenado por 40 dias, em função do tempo de calcinação a 770 K (♦) e 870 K (■)

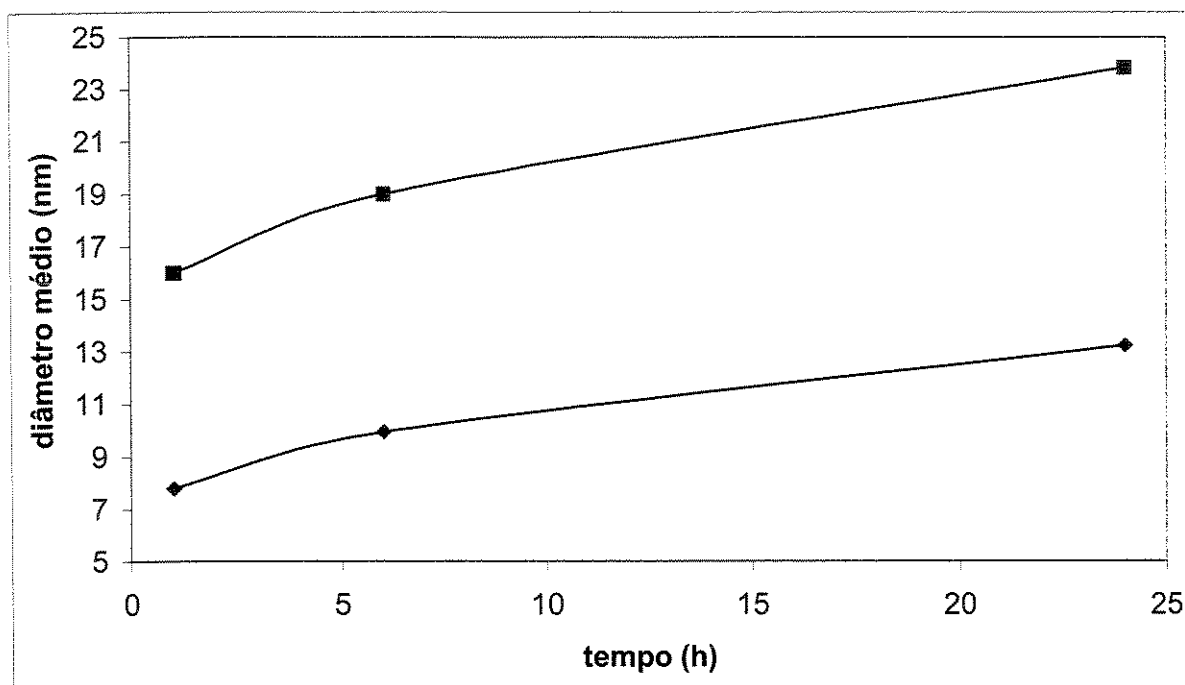


Figura 23 – Diâmetro médio dos poros de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em função do tempo de tratamento nas temperaturas de 770 K (◆) e 870 K (■)

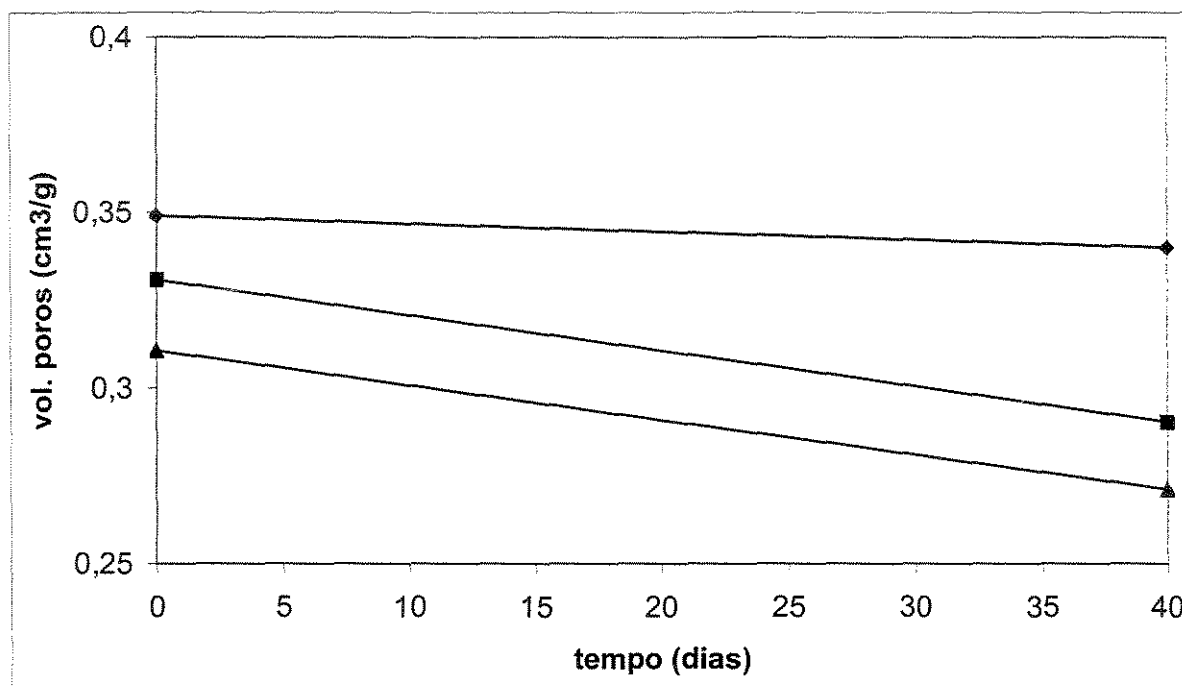


Figura 24 – Volume dos poros de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em função do tempo de armazenamento, calcinado por 24 h a 670 K (♦), 770 K (■) e 870 K (▲)

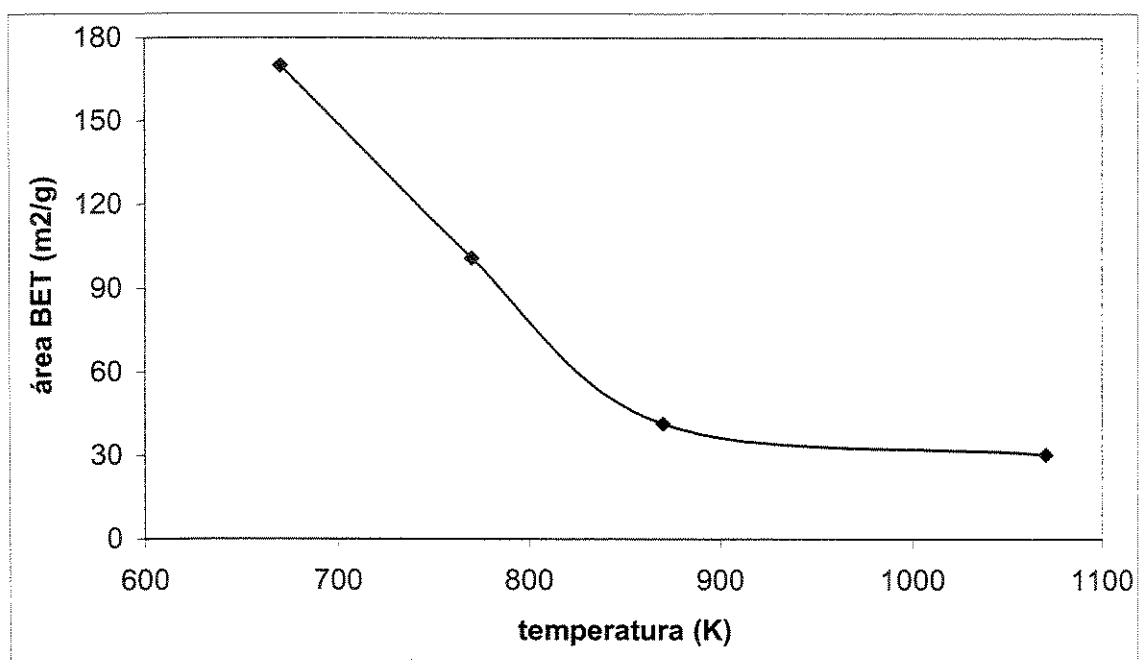


Figura 25 – Efeito da temperatura de calcinação na área superficial BET, para $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calcinado por 24 h e imediatamente realizada a análise

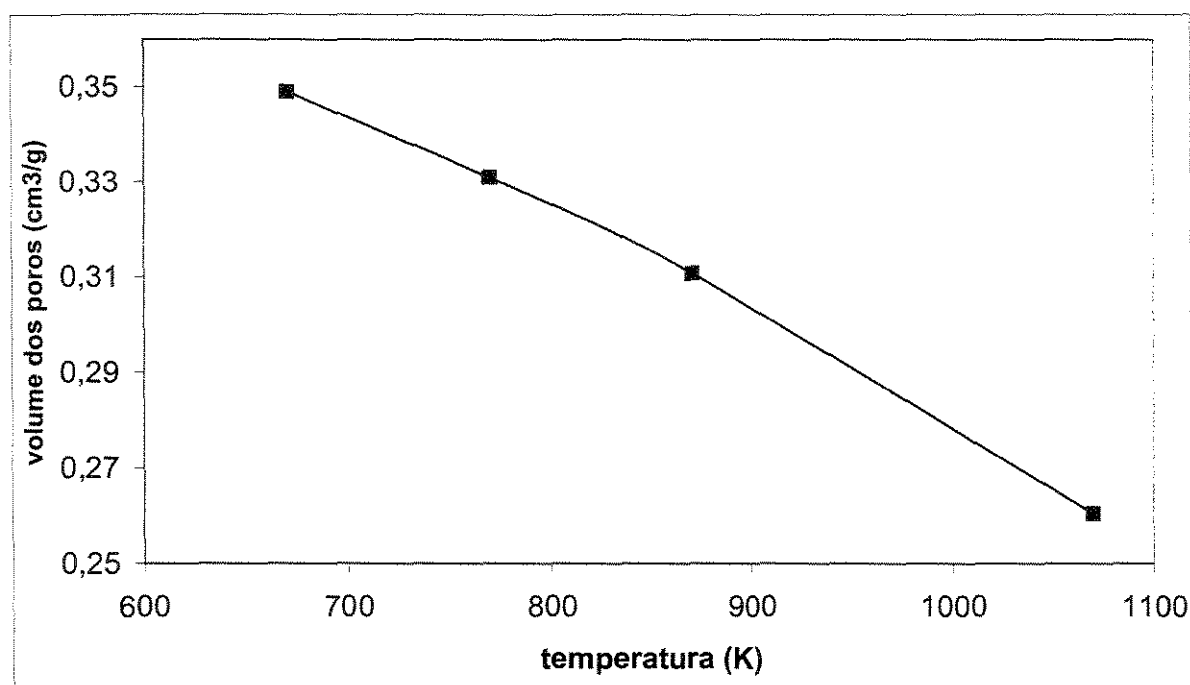


Figura 26– Volume dos poros em função da temperatura de calcinação pelo período de 24 h e imediatamente realizada a análise

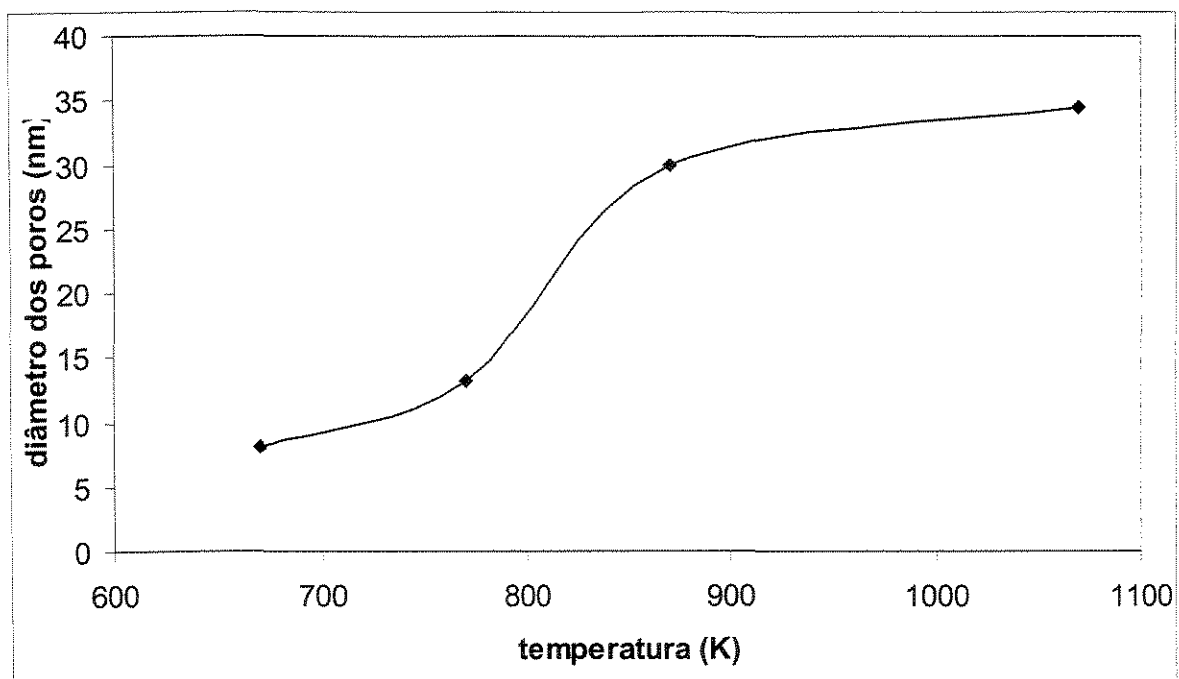


Figura 27 – Diâmetro médio dos poros das partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em função da temperatura de calcinação pelo período de 24 h e imediatamente realizada a análise

4.1.5 Análise Termogravimétrica

Na Figura 28 estão mostrados os resultados da análise termogravimétrica dos sólidos precursores preparados com diferentes razões Si/Mg e anterior às etapas de calcinação e de adição da solução de Li_2CO_3 . Para o suporte com razão Si/Mg = 0 (0Si/Mg) ocorre uma redução de massa de 32% entre 550 e 650 K, atribuída à desidratação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgO , uma vez que a água formada estequiometricamente nesta reação corresponde a uma redução de massa de 31%. Para o precursor 0Mg/Si (somente sílica presente) constatou-se uma perda inicial de massa próximo a 370 K, atribuída à liberação de água adsorvida à sílica. Nenhuma outra transformação foi observada para este sólido, em seu aquecimento até 1170 K. Os óxidos mistos com razões nominais 0,25Si/Mg, 1Si/Mg e 4Si/Mg, apresentaram um comportamento intermediário entre os precursores com magnésia e sílica puras. Assim, em todos estes sólidos há diminuição de massa abaixo de 400 K atribuído na água adsorvida à superfície, bem como a redução de massa entre 550 e 700 K atribuída à transformação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em MgO . Em todos os casos a diminuição de massa nesta faixa de temperatura corresponde ao valor estequiométrico devido a formação de água daquela reação, respeitando as devidas proporções Si/Mg em cada suporte.

Para o suporte 0Si/Mg, a variação de massa correspondente a desidratação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ocorreu de forma repentina, enquanto para os óxidos mistos, a desidratação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi mais lenta e gradual. Conforme se observa, nem todo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ presente nos óxidos mistos se transforma em MgO a 670K.

4.2 - Caracterização dos óxidos mistos

Análises de DRX dos óxidos mistos anterior à etapa de calcinação mostraram a presença picos cristalinos referentes ao $\text{Mg}(\text{OH})_2$, um halo em torno de $2\theta=22^\circ$ referente à sílica amorfa e a presença de dois halos (entre 28 e 32° e entre 56 e 58°) atribuída a presença de silicato de magnésio formada durante a etapa de preparação (Figura 29). A sílica é atacada somente em dois casos: pelo flúor, formando fluoreto de silício e por soluções alcalinas, quando o pH da solução estiver em torno de 13, formando silicato (Lee,

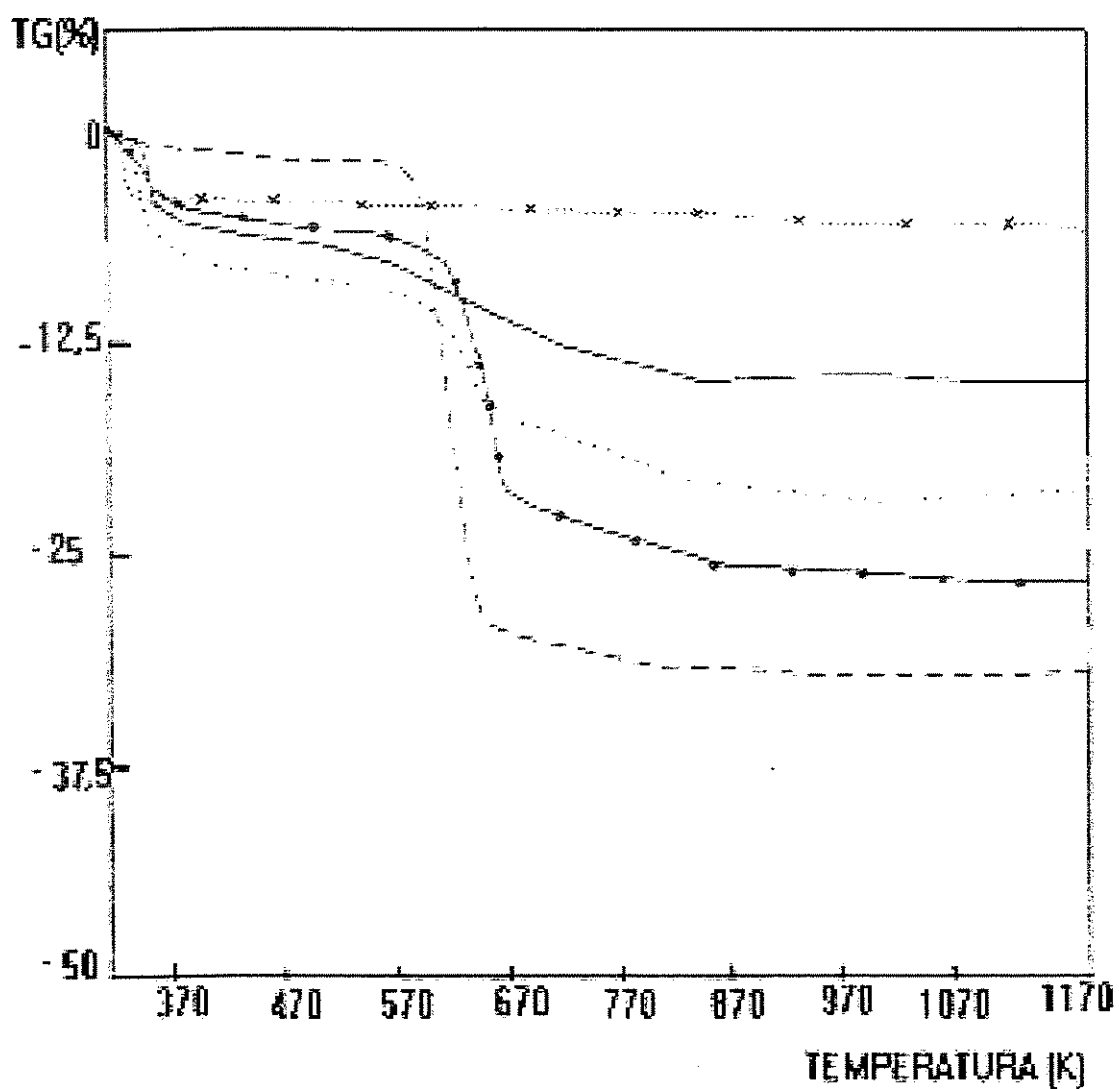


Figura 28 - Análise termogravimétrica dos suportes anterior às etapas de calcinação e adição de lítio: 0Si/Mg (-----), 0,25Si/Mg (—•—), 1Si/Mg (.....), 4Si/Mg (___) e 0Mg/Si (*x*)

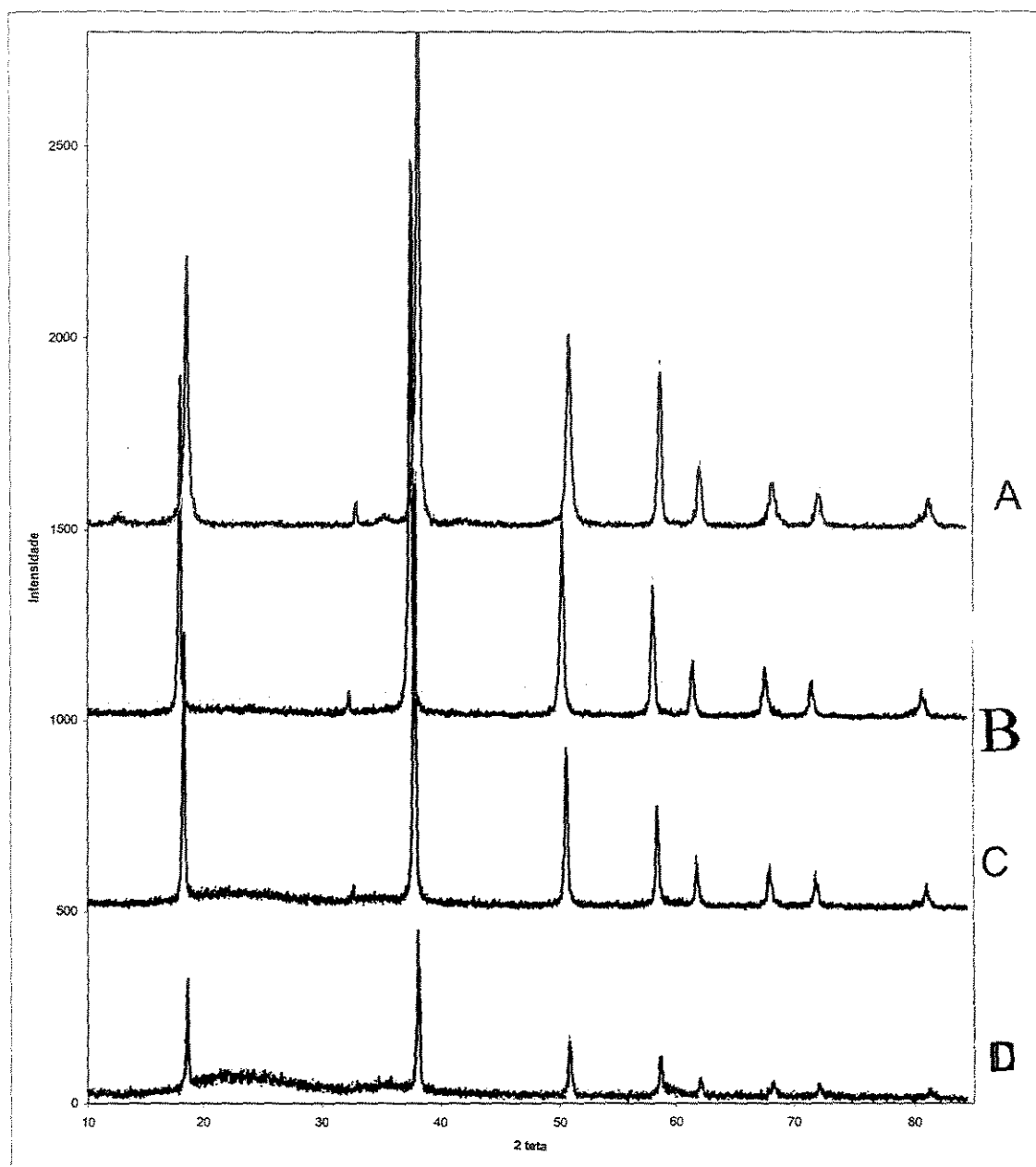


Figura 29 – DRX dos óxidos mistos precursores, anterior à etapa de calcinação: 0,0 Si/Mg (A), 0,25 Si/Mg (B), 0,5 Si/Mg (C) e 1,0 Si/Mg (D)

1977). Como o pH do meio reacional está em torno de 12, os halos nos ângulos referentes ao silicato de magnésio sugerem que a sílica está sendo lentamente atacada, com a formação de silicato de magnésio durante a preparação dos óxidos mistos na temperatura ambiente.

Um dos objetivos deste trabalho é verificar a influência dos sítios ácidos e básicos na reação de OCM sendo importante, portanto, quantificar os sítios SiO_2 , MgO e MgSiO_3 . Uma proposta seria avaliar um outro agente precipitante para o $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de tal forma que o pH do meio não fosse tão elevado, como no caso do agente precipitante NH_4OH . Foi realizado um ensaio experimental com um tampão de bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3), com o objetivo de estabilizar o pH. No entanto tal objetivo experimentalmente não foi alcançado, uma vez que o pH manteve-se num patamar elevado.

Em outro experimento realizado, foi verificado o efeito da temperatura de co-precipitação dos óxidos mistos. Preparou-se uma suspensão sem $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0Mg/Si), de forma a avaliar apenas o ataque da amônia à sílica. Nas temperaturas de co-precipitação de 298 e 333 K, com a adição de NH_4OH , toda a sílica foi atacada e solubilizada, não se formando precipitado. O mesmo tratamento foi realizado para o óxido misto 1Si/Mg. Na temperatura de 333 K, ocorre uma diminuição significativa do pH, devido à evaporação da amônia e uma menor quantidade de magnésio está na forma $\text{Mg}(\text{OH})_2$, constatado pela menor intensidade dos picos referentes ao $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Figura 30). Ainda se constata a presença de silicato de magnésio, não se resolvendo o problema de eliminar a formação de silicato de magnésio.

A Figura 31 apresenta os difratogramas de raios-X dos sólidos após a etapa de calcinação. Comparando-se com a Figura 29, constata-se que o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ das amostras se transformou em MgO . SiO_2 e MgSiO_3 não sofreram alteração química. Isso pode ser melhor visualizado nas Figuras 32 e 33 correspondentes aos sólidos 0Si/Mg e 1Si/Mg, respectivamente, anterior e posterior à etapa de calcinação.

Realizou-se a quimissorção de CO_2 do sólido 1Si/Mg, calcinado a 1070 K por 6 h. Os volumes de CO_2 adsorvido em cada sólido em função da temperatura e da pressão estão apresentados na Figura 34. Quanto maior a temperatura de tratamento, menor a quantidade

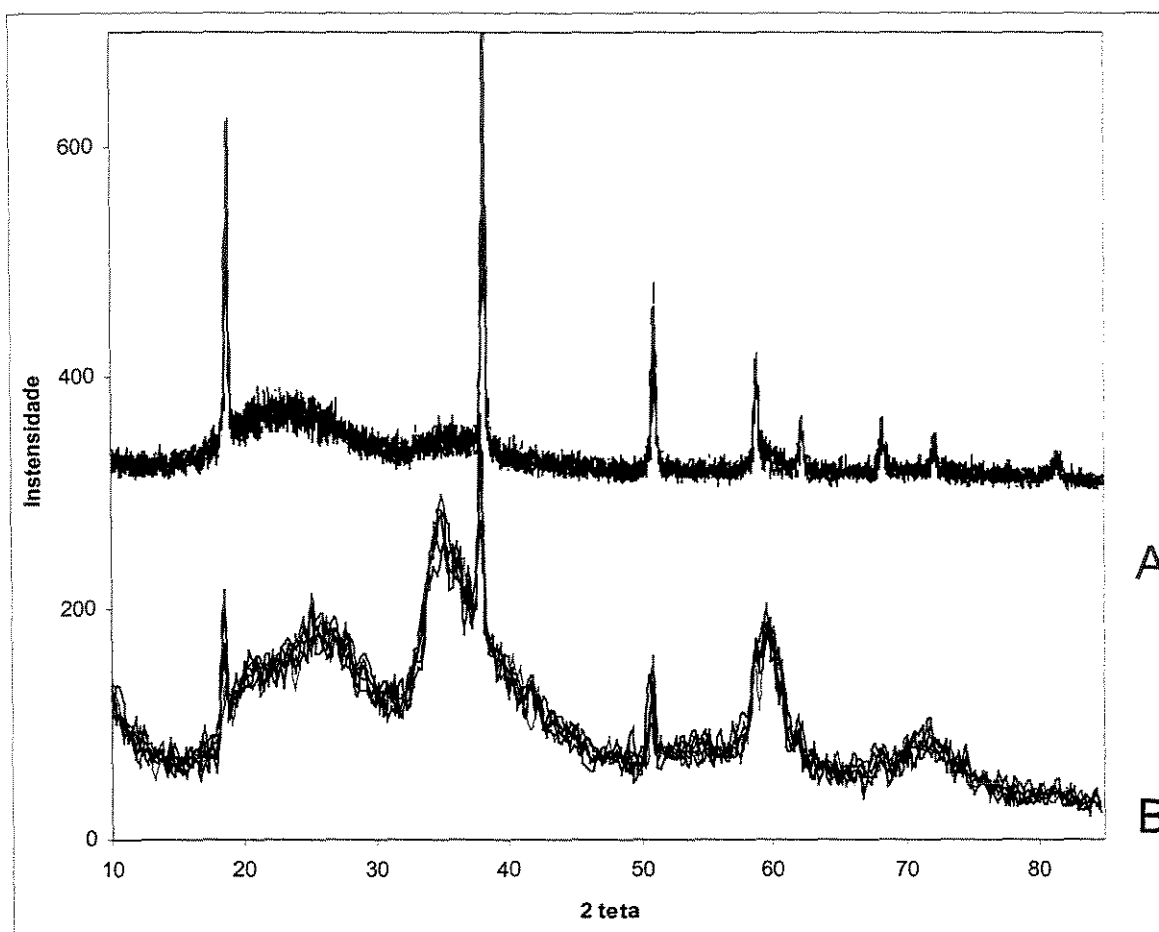


Figura 30 – DRX do sólido precursor 1Si/Mg anterior à etapa de calcinação, preparado a 298 K (B) e 333 K (A)

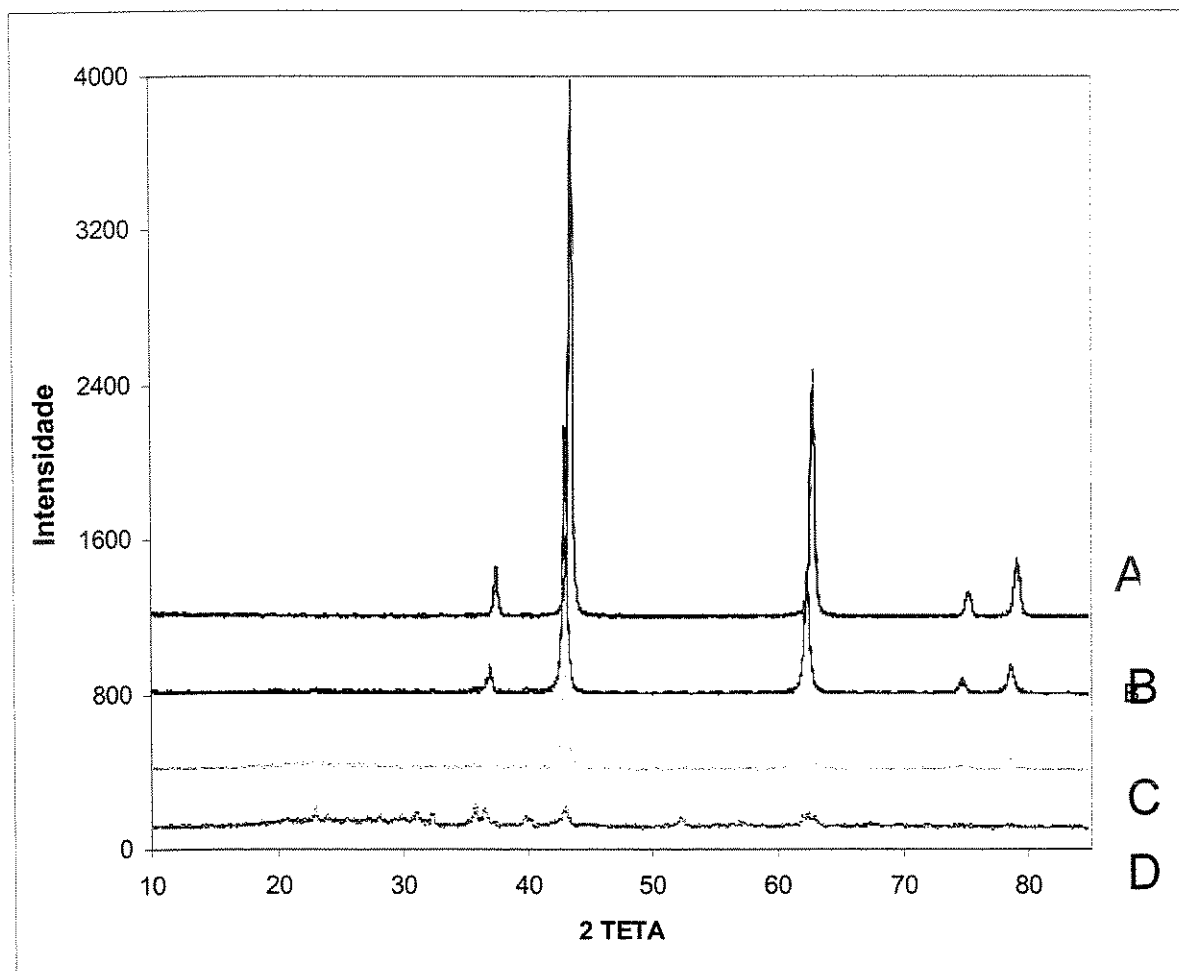


Figura 31 – DRX dos sólidos precursores após a etapa de calcinação: 0,0 Si/Mg (A), 0,25 Si/Mg (B), 0,5 Si/Mg e 1,0 Si/Mg

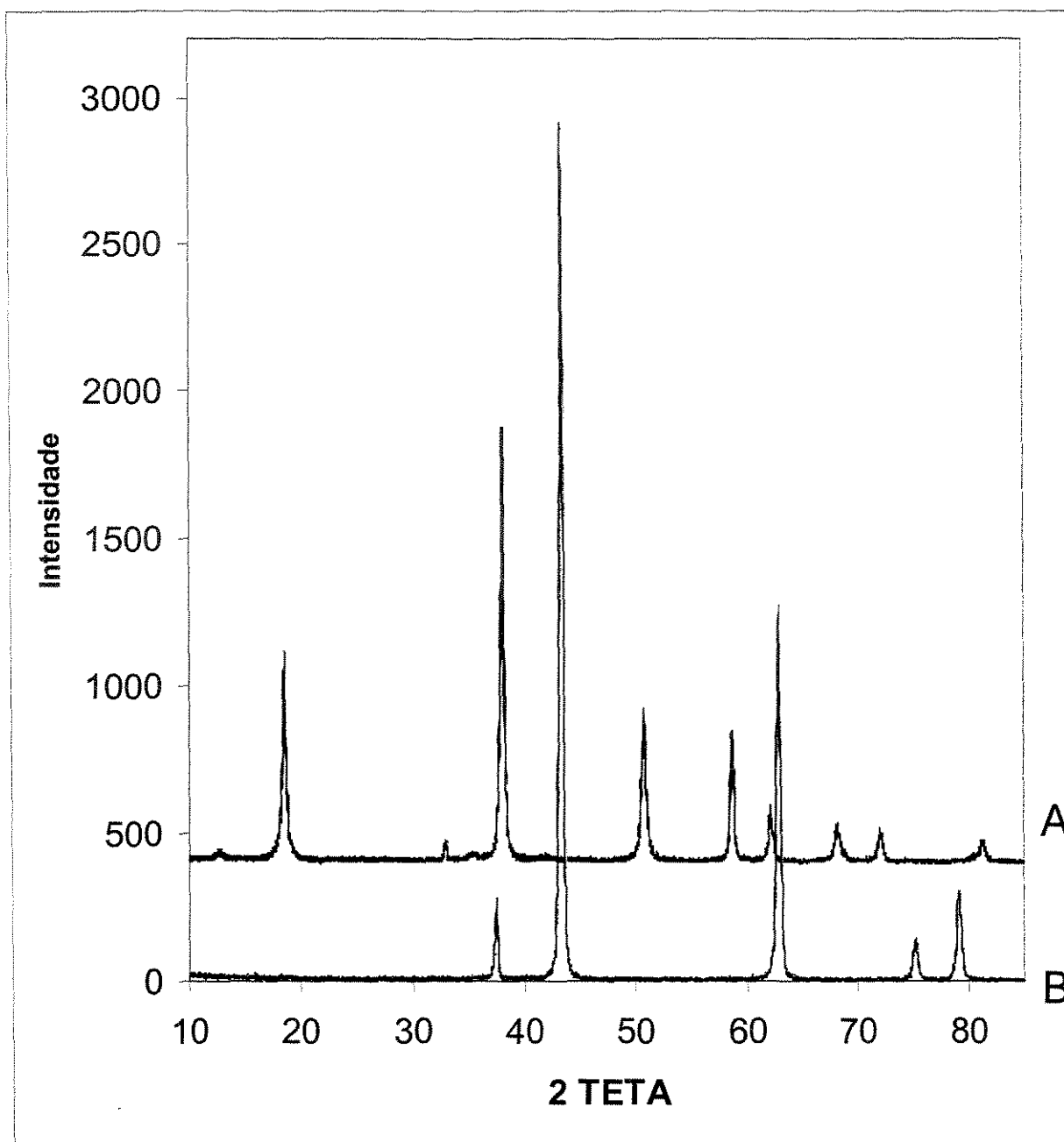


Figura 32 - DRX do sólido 0 Si/Mg antes (A) e após a etapa de calcinação (B)

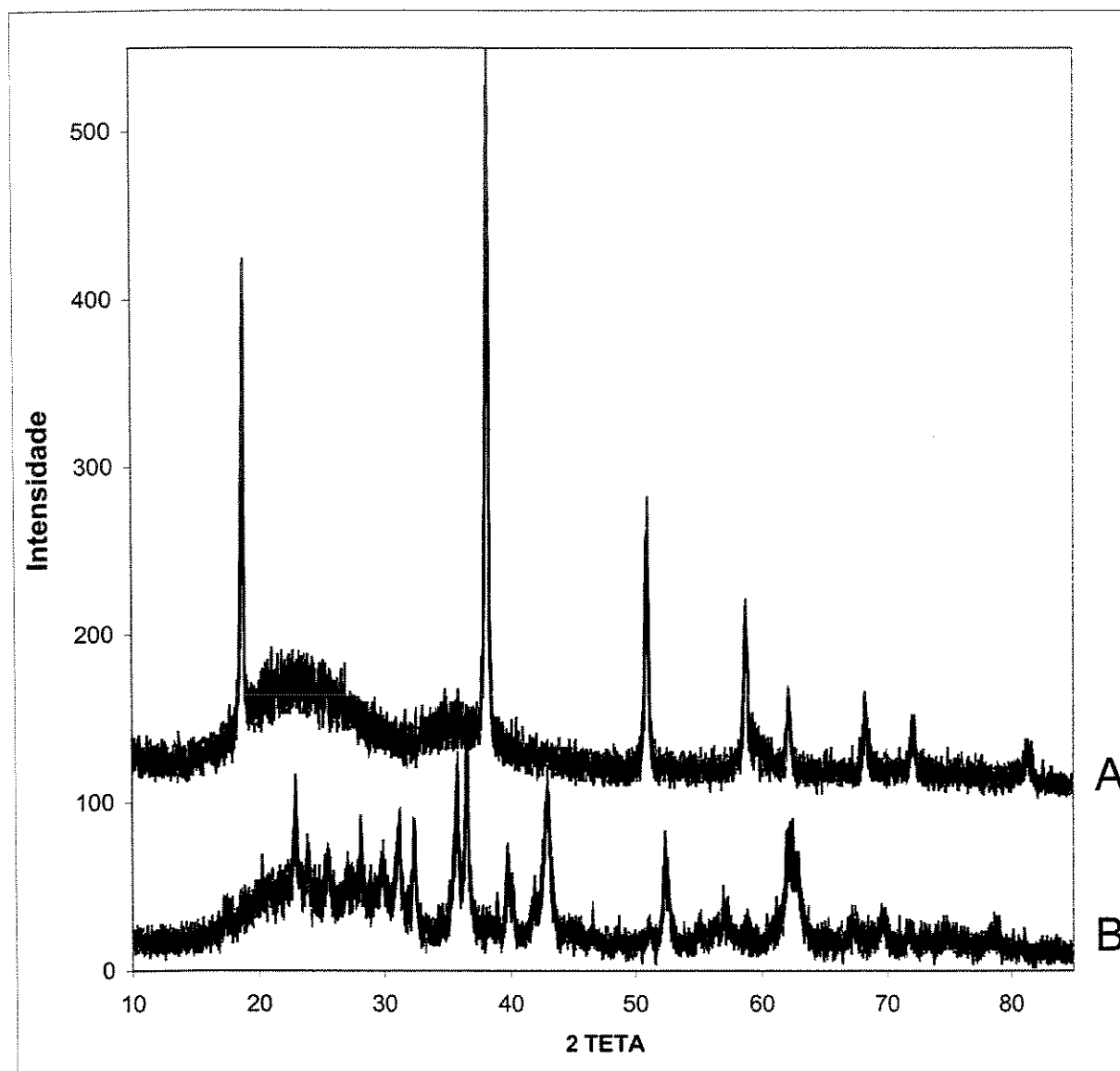


Figura 33 - XRD do sólido 1 Si/Mg anterior (A) e posterior à etapa de calcinação (B)

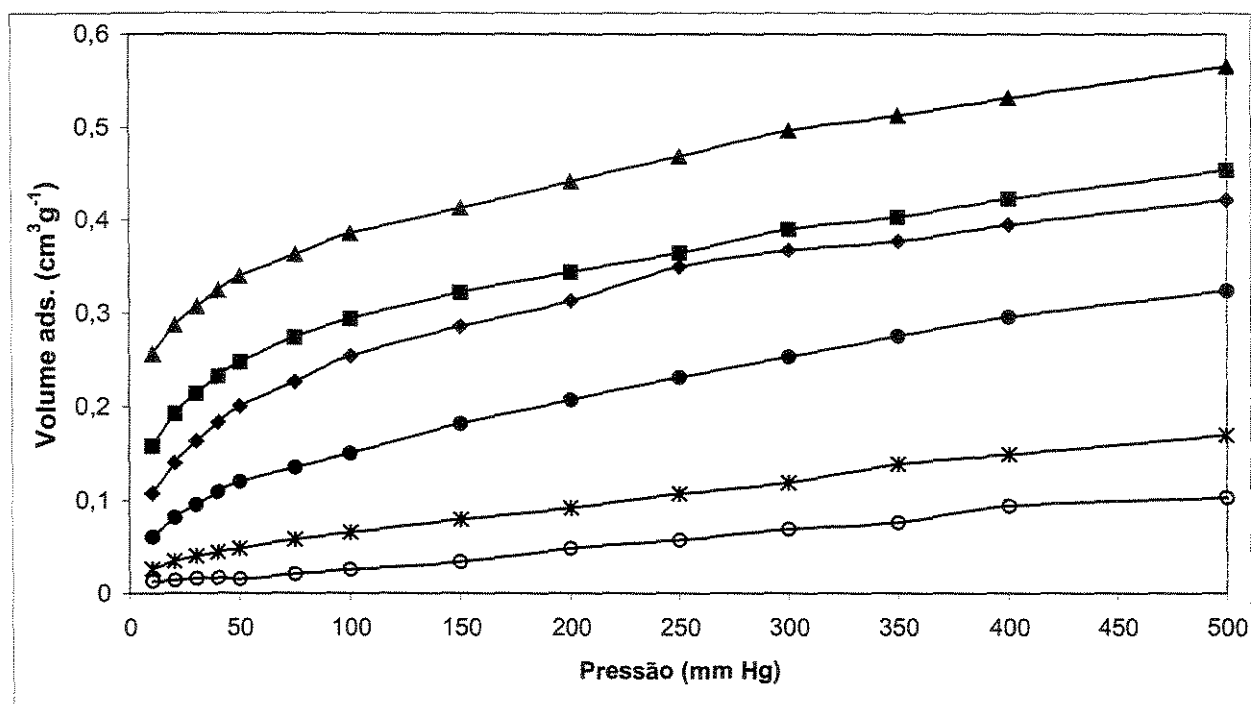


Figura 34 – Volume de CO₂ adsorvido em função da pressão com razão 0Si/Mg e tratados a 570 K (▲), 770 K (■) e 1020 (◆) e sólidos com razão 1Si/Mg tratados a 570 K (●), 770 K (★) e 1020 K (○)

de CO₂ quimissorvida. Observa-se também em todas temperaturas de análise que o sólido 0Si/Mg adsorveu mais CO₂ que o sólido 1Si/Mg, fato atribuído ao MgO (0Si/Mg) ter mais sítios básicos do que o sólido MgO-SiO₂ (1Si/Mg).

Calculou-se o calor isostérico de adsorção e comparou-se com o do sólido 0Si/Mg, conforme apresentado na Figura 35. O sólido 1Si/Mg apresentou maior calor isostérico de adsorção nas regiões para elevado grau de cobertura ($\theta > 0,6$) e pequeno grau de cobertura ($\theta < 0,4$). O sólido com razão 0Si/Mg apresentou uma distribuição de sítios mais uniforme.

4.3 Caracterização dos sólidos com lítio

4.3.1 Determinação do ponto úmido dos óxidos mistos

Para a adição do metal ativo ao suporte faz-se necessário a adição por impregnação incipiente de Li₂CO₃. Para tanto, deve-se conhecer a capacidade de absorção de água (considerada igual à desta solução aquosa) nestes sólidos. A capacidade de absorção de cada suporte está apresentada na Tabela 7:

Tabela 7 – Capacidade de absorção de água nos suportes

<i>Razão Si/Mg</i>	<i>Volume H₂O absorvida / massa sólido (cm³ g⁻¹)</i>
0	1,77
0,0625	1,75
0,125	1,70
0,25	1,63
0,5	1,49
1	1,17

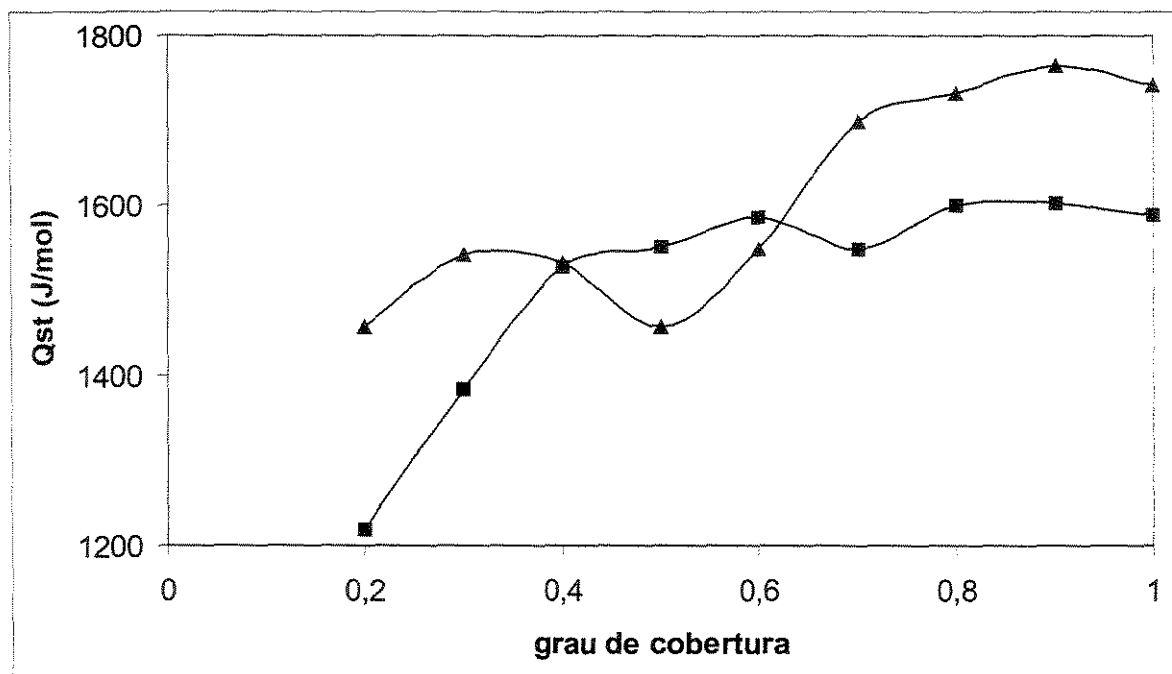


Figura 35 – Calor isostérico de adsorção de CO₂ (Qst) em função do grau de cobertura (θ) dos sólidos com razão 0Si/Mg (■) e 1Si/Mg (▲)

4.3.2 Difração de raios-X

Realizaram-se também as análises de DRX dos sólidos após a etapa de adição da solução de Li_2CO_3 e posterior secagem. Constata-se nas análises de DRX destas amostras, além dos picos referentes ao precursor, picos referentes a Li_2CO_3 (Figuras 36 e 37). Quanto maior o teor de lítio nas amostras (1/8 e 1% Li em massa), mais intensos são os picos relativos ao Li_2CO_3 .

Após a calcinação dos sólidos precursores, constatou-se que magnésio apresentava-se na forma de MgO . No entanto, com a adição de Li_2CO_3 em solução aquosa, o magnésio volta à forma de Mg(OH)_2 .

4.3.3 Fisissorção de N_2

Realizaram-se as medidas de fisissorção de N_2 dos óxidos mistos e dos sólidos com teor de lítio de 1/8 e 1% Li suportados nestes óxidos. Os resultados de área superficial BET dos óxidos mistos (precursor) e dos óxidos com lítio (teor Li=1/8 e Li=1) está apresentado na Figura 38.

Era de se esperar que com a adição de Li_2CO_3 ocorresse uma diminuição significativa na área superficial BET dos sólidos, em comparação com o precursor anterior à adição da solução. Entretanto, não é isso que se observa na Figura 38. A explicação para isso reside no fato que no momento que foi adicionado a solução aquosa de Li_2CO_3 , parte do MgO se re-transformou a Mg(OH)_2 , conforme observado nas análises de DRX. Com isso, houve a formação de lamelas na fase de Mg(OH)_2 . Desta forma, não estamos comparando coisas similares, uma vez que o precursor é composto de MgO-SiO_2 e os sólidos com lítio, temos Li sobre $\text{Mg(OH)}_2\text{-SiO}_2$.

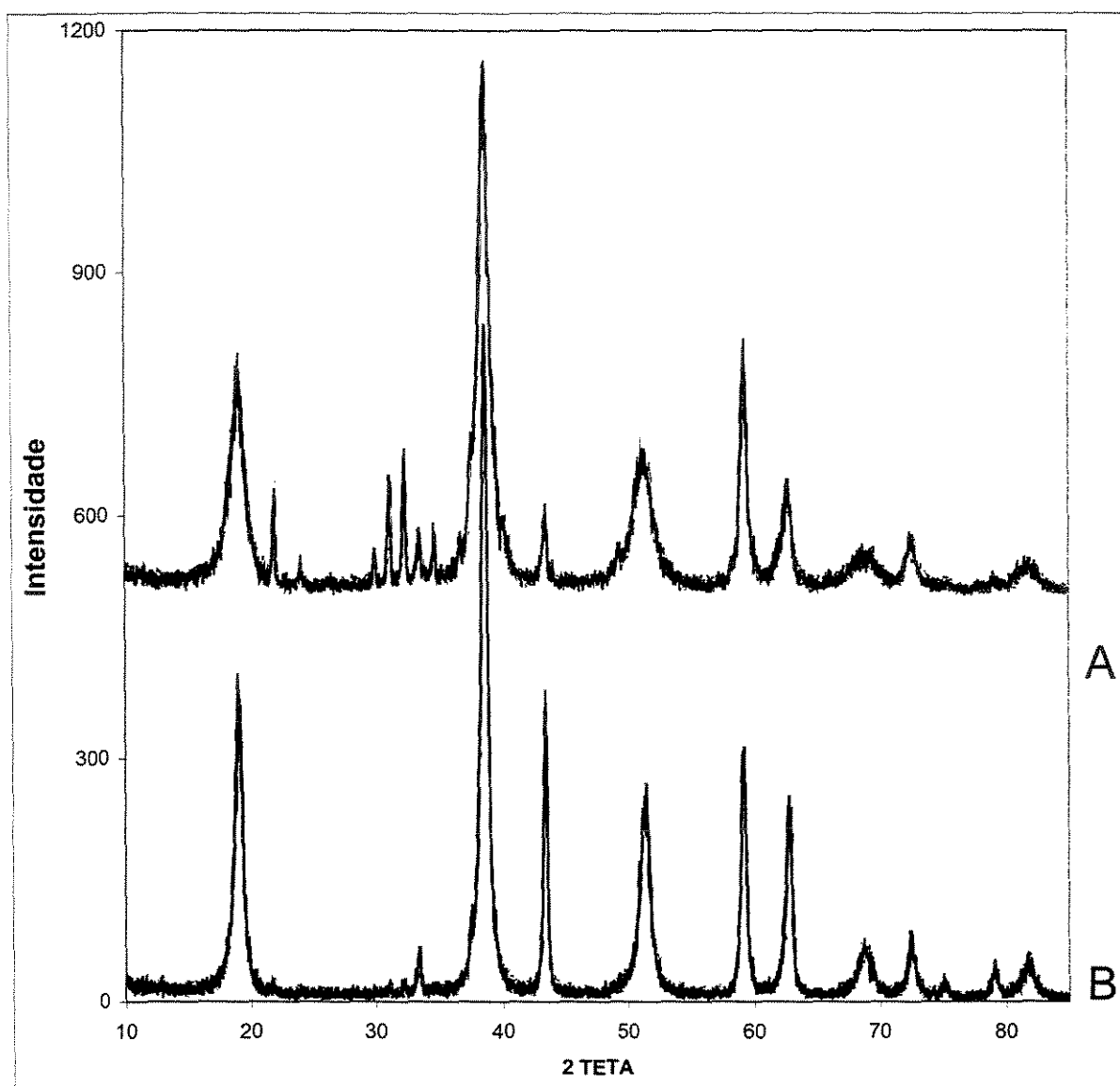


Figura 36 - DRX do sólido 0,125 Li₀Si/Mg (B) e do sólido 1Li₀Si/Mg (A)

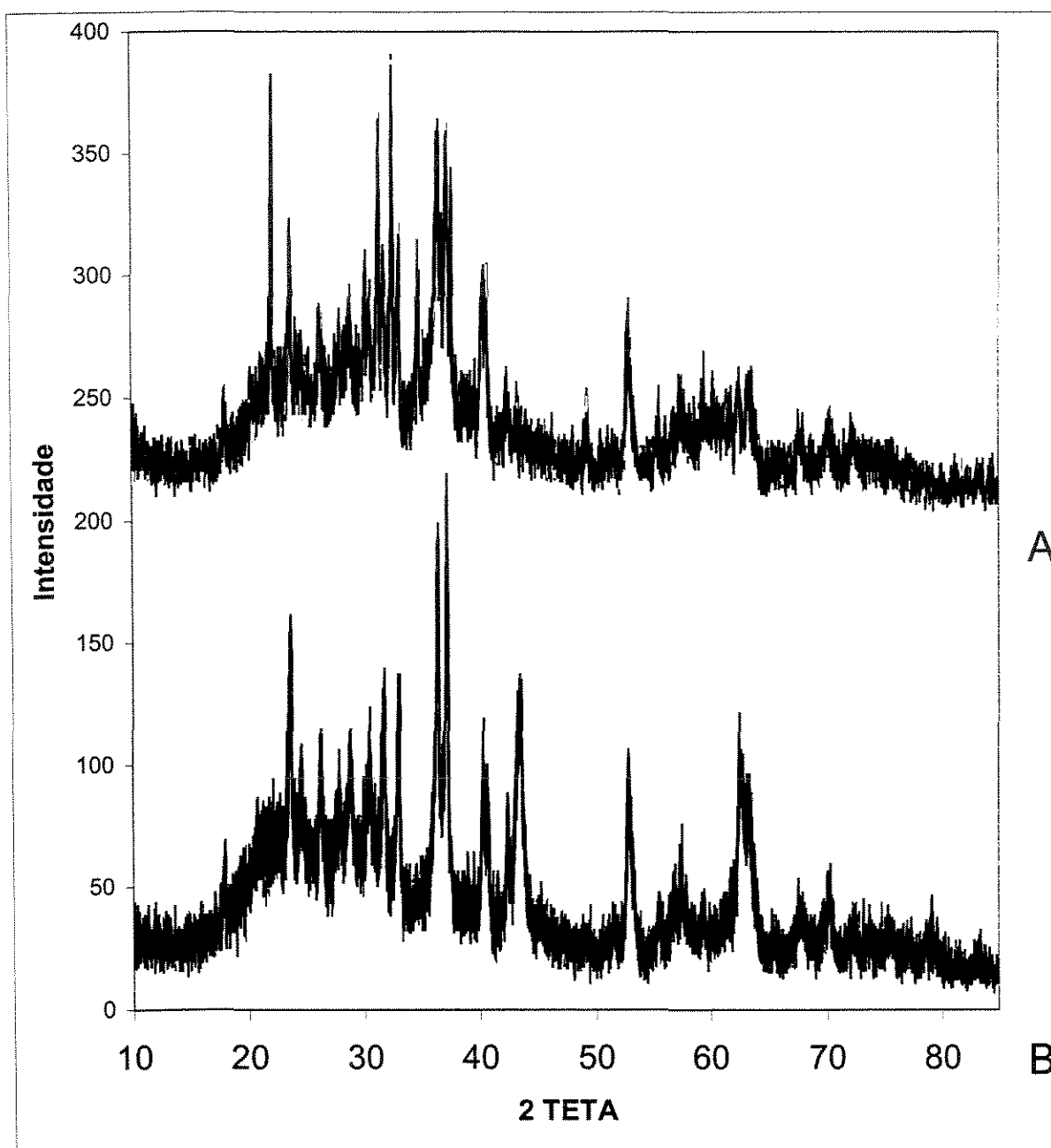


Figura 37 – DRX dos sólidos $0,125\text{Li } 1\text{Si/Mg}$ (B) e $1\text{Li } 1\text{Si/Mg}$ (A)

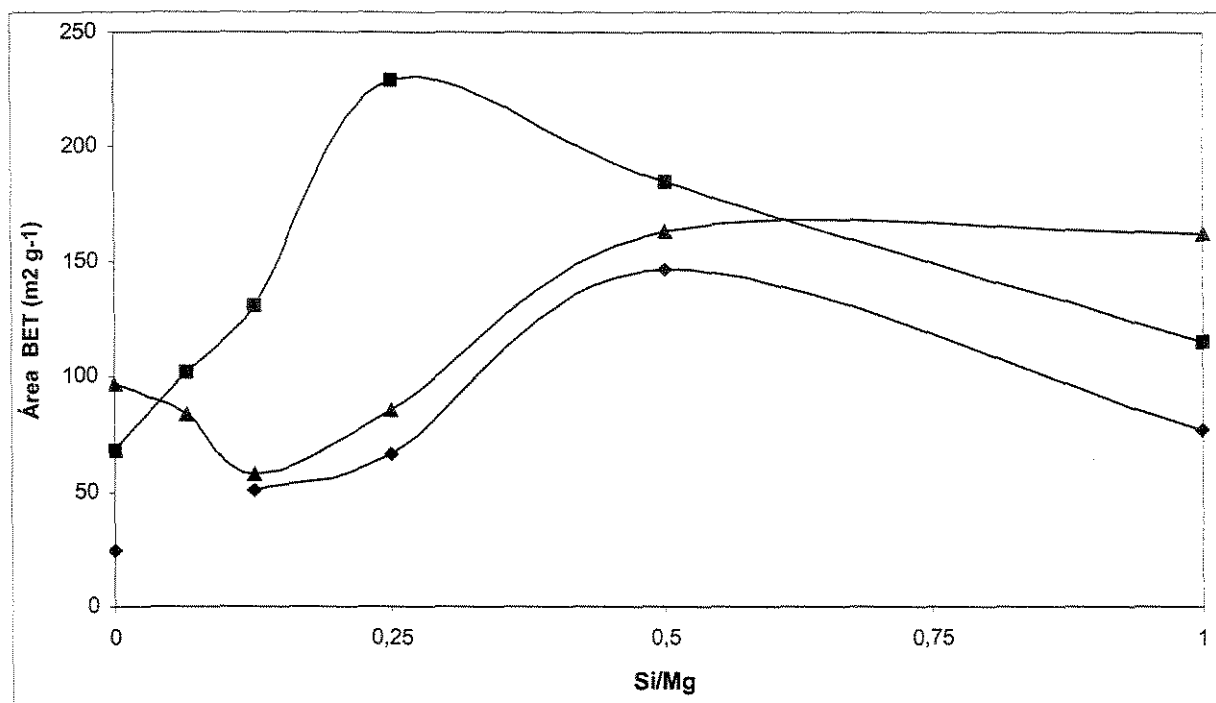


Figura 38 - Área superficial BET dos sólidos precursores (◆) e dos sólidos com 0,125 Li (■) e 1 Li (▲)

4.3.4 Análises termogravimétrica e termodiferencial

As Figuras 39 a 41 mostram os resultados das análises termogravimétricas dos suportes com razão Si/Mg igual a 0; 0,25 e 1, respectivamente, antes da calcinação e adição de lítio, e dos sólidos calcinados e com diferentes teores de lítio. Quanto maior o teor de Li_2CO_3 , menor a variação percentual de massa do material (Figura 39). As variações percentuais de massa dos sólidos com 0%Li; 0,125%Li; 0,25%Li; 0,5%Li e 1%Li suportados em 0Si/Mg são 36,8%, 35,0%, 33,1%, 32,1% e 27,5%, respectivamente. A variação de massa em cada sólido com diferente teor de lítio apresenta perfis similares entre si, com as mesmas temperaturas inicial e final da transformação (Figura 39). Como no caso do suporte 0Si/Mg a variação de massa corresponde à transformação $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$, sugerindo a existência de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em sua estrutura após a introdução da solução aquosa de Li_2CO_3 e secagem a 390 K. Os cálculos estequiométricos mostram que para o sólido 1Li 0Si/Mg, a redução de massa percentual correspondente à liberação de água seria de 22%. Esse resultado reforça a sugestão da presença de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no sólido após a adição da solução de Li_2CO_3 , evidenciada nas análises de DRX. Constata-se também na Figura 39 a presença de uma pequena variação de massa na faixa entre 870 e 1070 K, com a inclinação sendo maior quanto maior o teor de lítio no precursor.

Os demais sólidos com diferentes teores de lítio tem uma variação de massa similar ao apresentado pelo suporte 0,25Si/Mg correspondente à desidratação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgO (Figura 40). Esta variação de massa é mais lenta e gradual, quando se compara com o suporte sem lítio. Quanto maior o teor de Li_2CO_3 no sólido precursor, mais abrupta é a redução de massa que se observa na faixa 920-1020 K. Pelo balanço estequiométrico, esta perda de massa pode ser proveniente Li_2CO_3 do precursor.

Os resultados para o suporte 1Si/Mg (Figura 41) mostra a mesma tendência apresentada pelo suporte 0,25Si/Mg, isto é, a diminuição da massa é menos abrupta para os sólidos com lítio em relação ao sólido sem a presença de lítio, e quanto maior o teor de lítio, maior é a variação de massa, além de ocorrer uma diminuição significativa de massa acima de 970 K para os sólidos com teores mais elevados de lítio.

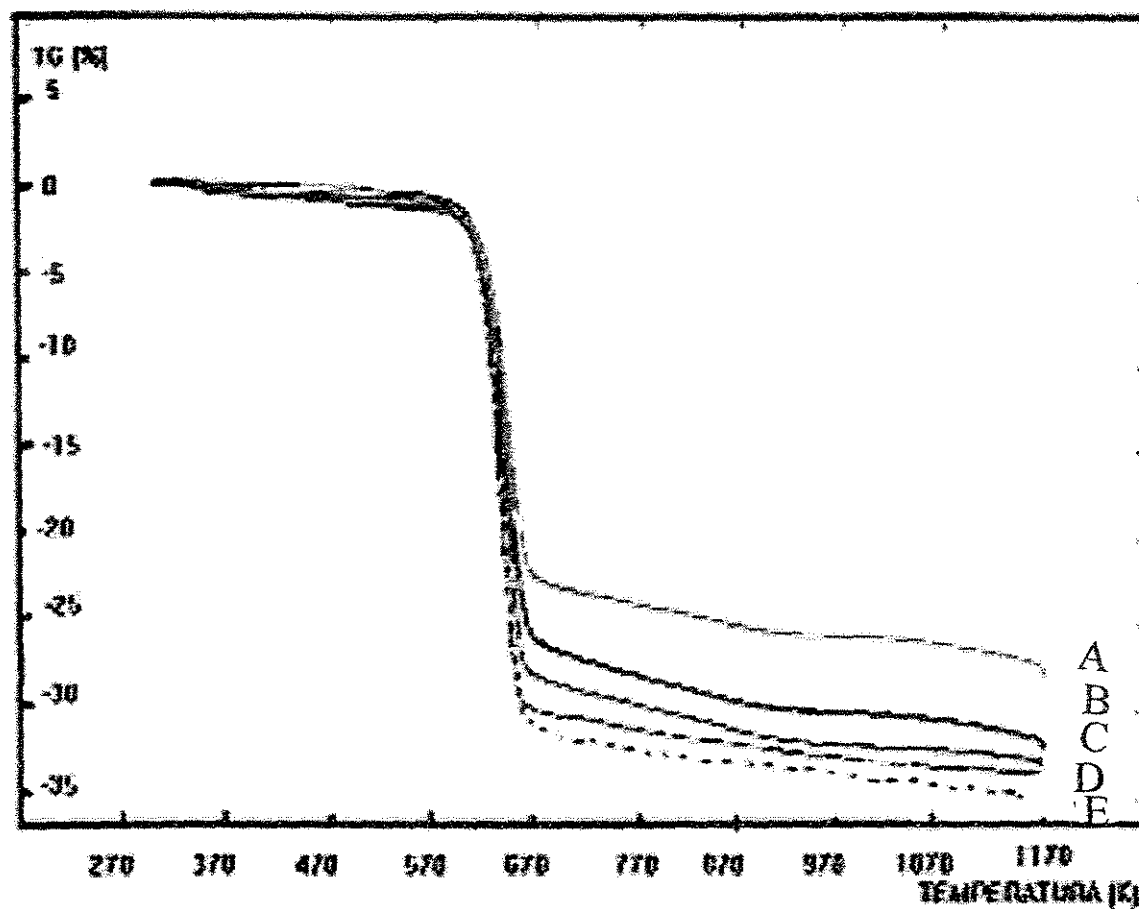


Figura 39 - Análise termogravimétrica dos sólidos com diferentes teores de lítio suportadas no precursor 0Si/Mg: 0Li (A), 0,125Li (B), 0,25 Li (C), 0,5 Li (D) e 1,0 Li (E)

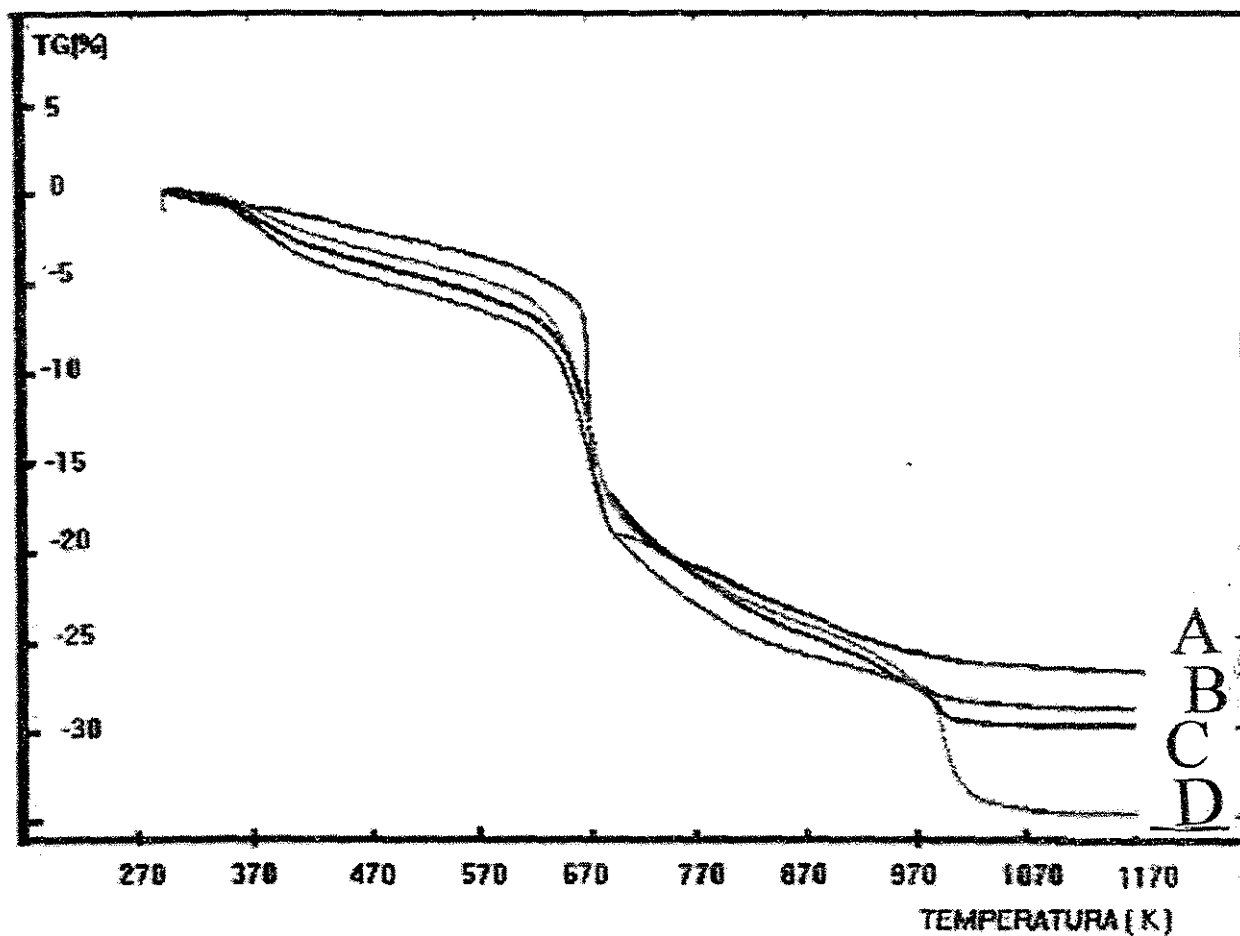


Figura 40 - Análise termogravimétrica dos sólidos com diferentes teores de lítio suportadas no precursor 0,25Si/Mg: 0Li (A), 0,25Li (B), 0,5 Li (C), 1Li (D)

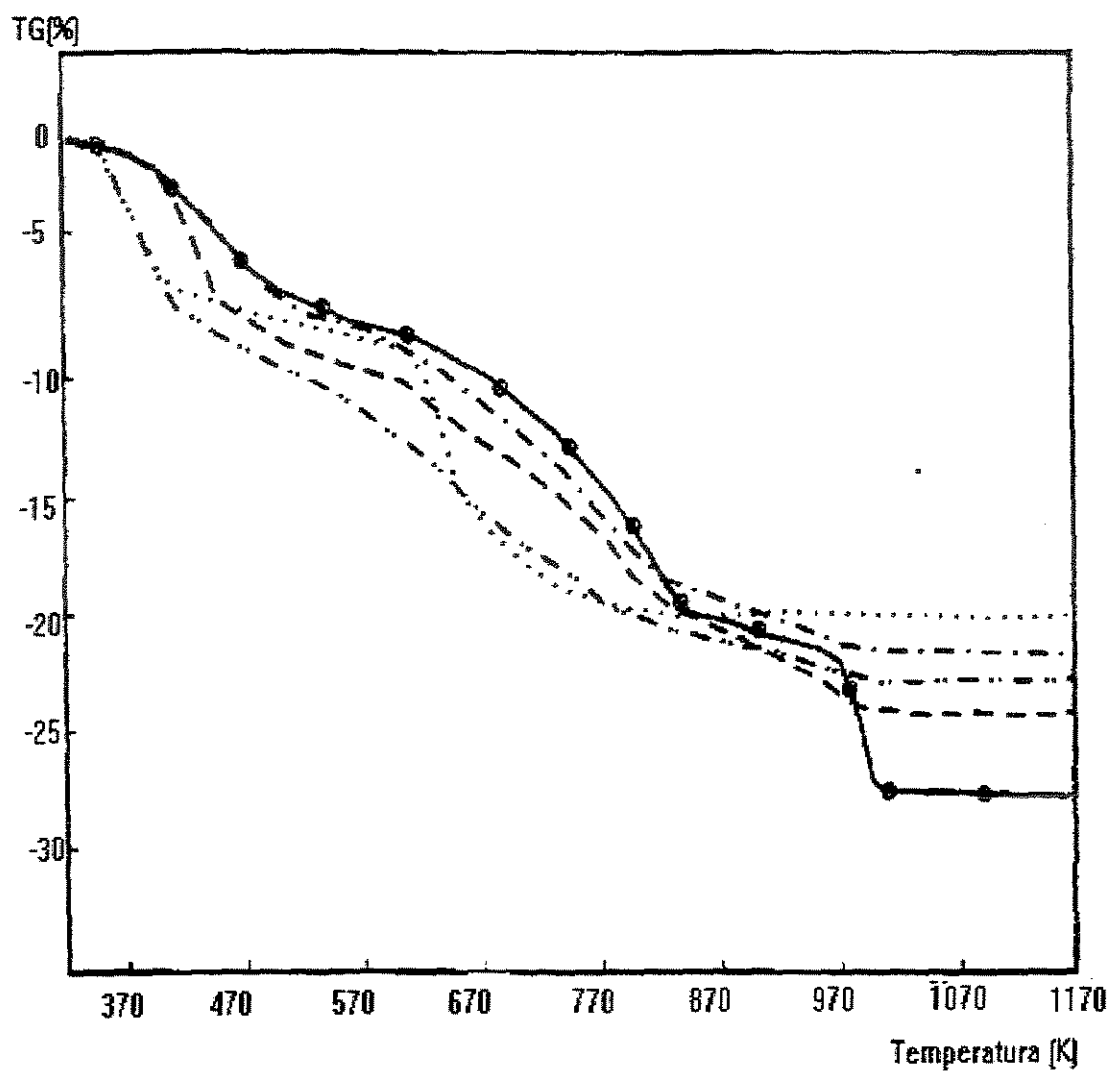


Figura 41 - Análise termogravimétrica dos sólidos com diferentes teores de lítio suportadas no precursor 1Si/Mg: 0Li (....), 0,125Li (-.-.-), 0,25 Li (-.-.-.-), 0,5 Li (----) e 1 Li (---)

As Figuras 42 e 43 mostram as análises termogravimétricas dos diferentes sólidos calcinados a 670 K e com presença de 0,125% e 0,25% de lítio, respectivamente. Os resultados da Figura 42 são semelhantes aos dos suportes sem de lítio (Figura 28), mostrando que a adição de uma pequena quantidade de lítio pouco afeta o comportamento do sólido em relação à variação de massa. A variação de massa na faixa de 970-1070 K é mais acentuada para os sólidos com lítio suportados no sólido 0,25Si/Mg, sendo que esta variação de massa quase não é observada para os sólidos suportados nos precursores 0Si/Mg; 4Si/Mg e 0Mg/Si (Figura 43).

A Figura 44 mostra as análises termogravimétricas para os precursores com 1% de lítio. Para o sólido 1Li 0Si/Mg, há uma intensificada redução na massa entre 620 e 720 K decorrente da desidratação do Mg(OH)_2 e posteriormente uma pequena variação de massa entre 870 e 1070 K. Para os demais suportes, a queda de massa se dá de forma lenta e contínua até 970 K, quando ocorre uma diminuição de massa visível e a partir daí mantendo-se constante. A variação de massa pode ser atribuída à liberação de CO_2 e é mais significativa para os suportes com maior quantidade de sílica, em relação aos suportes com maior quantidade de magnésia (Figura 44). Os primeiros são mais ácidos do que os últimos. Como o CO_2 é ácido, a interação entre o CO_2 e a superfície é tão mais forte quanto mais básica é a superfície. Assim, quanto maior o teor de SiO_2 , mais gradualmente é observada a perda de massa, ao passo que para o precursor MgO, a variação de massa ocorre de forma abrupta.

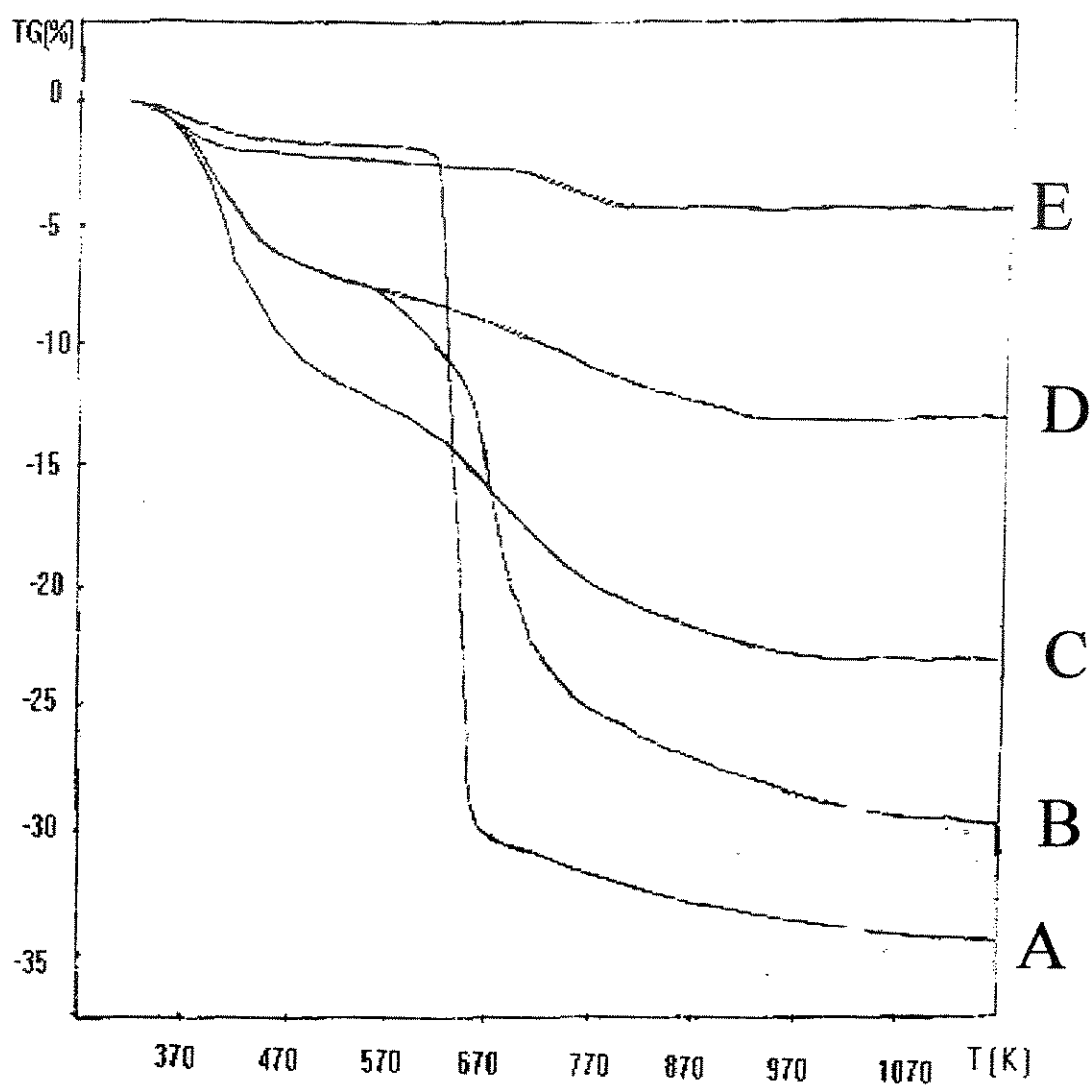


Figura 42 - Análise termogravimétrica dos sólidos com 0,125 Li suportados nos sólidos 0 Si/Mg (A), 0,25 Si/Mg (B), 0,5 Si/Mg (C), 4 Si/Mg (D) e 0 Mg/Si (E)

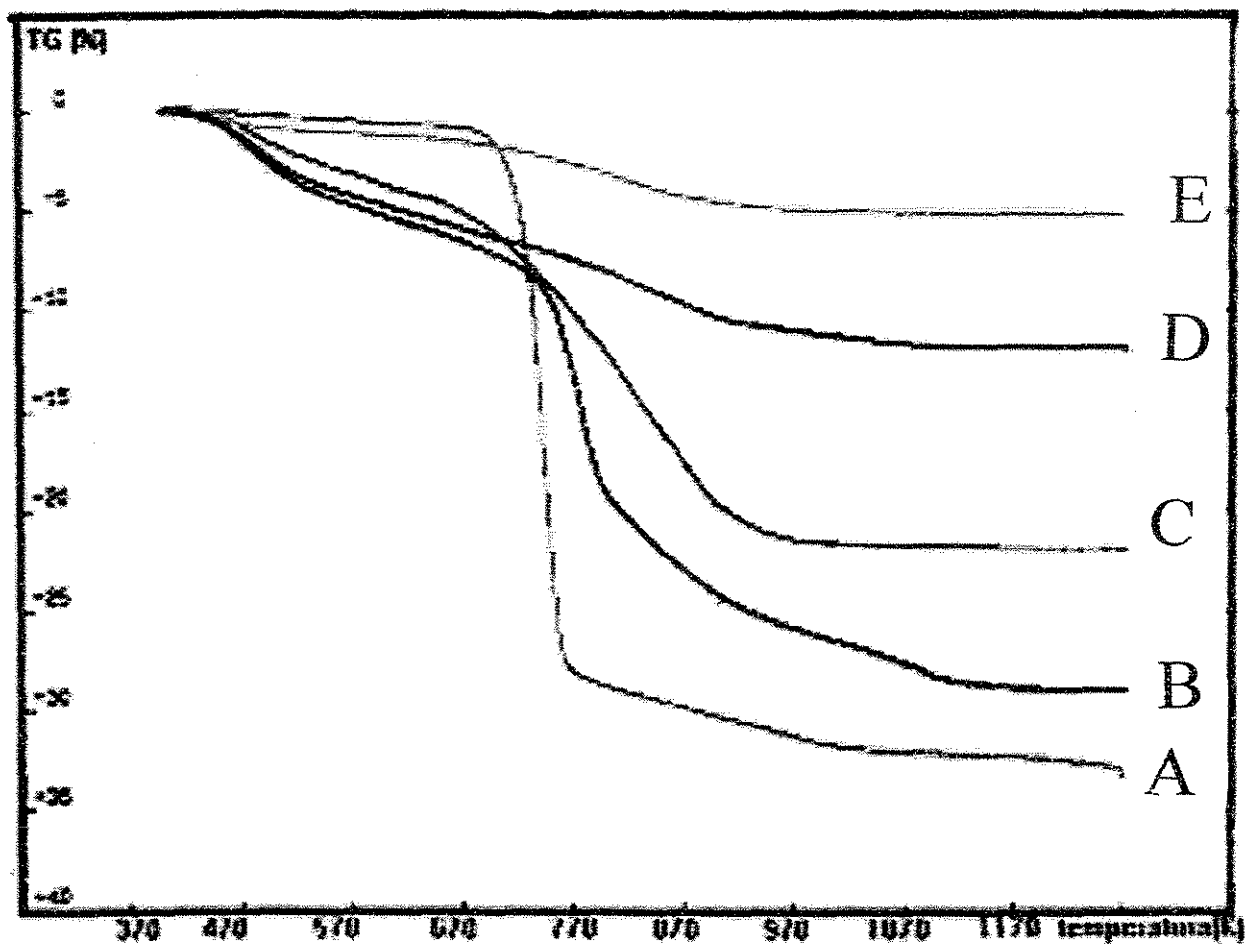


Figura 43 - Análise termogravimétrica dos sólidos com 0,25 Li suportados nos precursores 0 Si/Mg (A), 0,25 Si/Mg (B), 0,5 Si/Mg (C), 4 Si/Mg (D) e 0 Mg/Si (E)

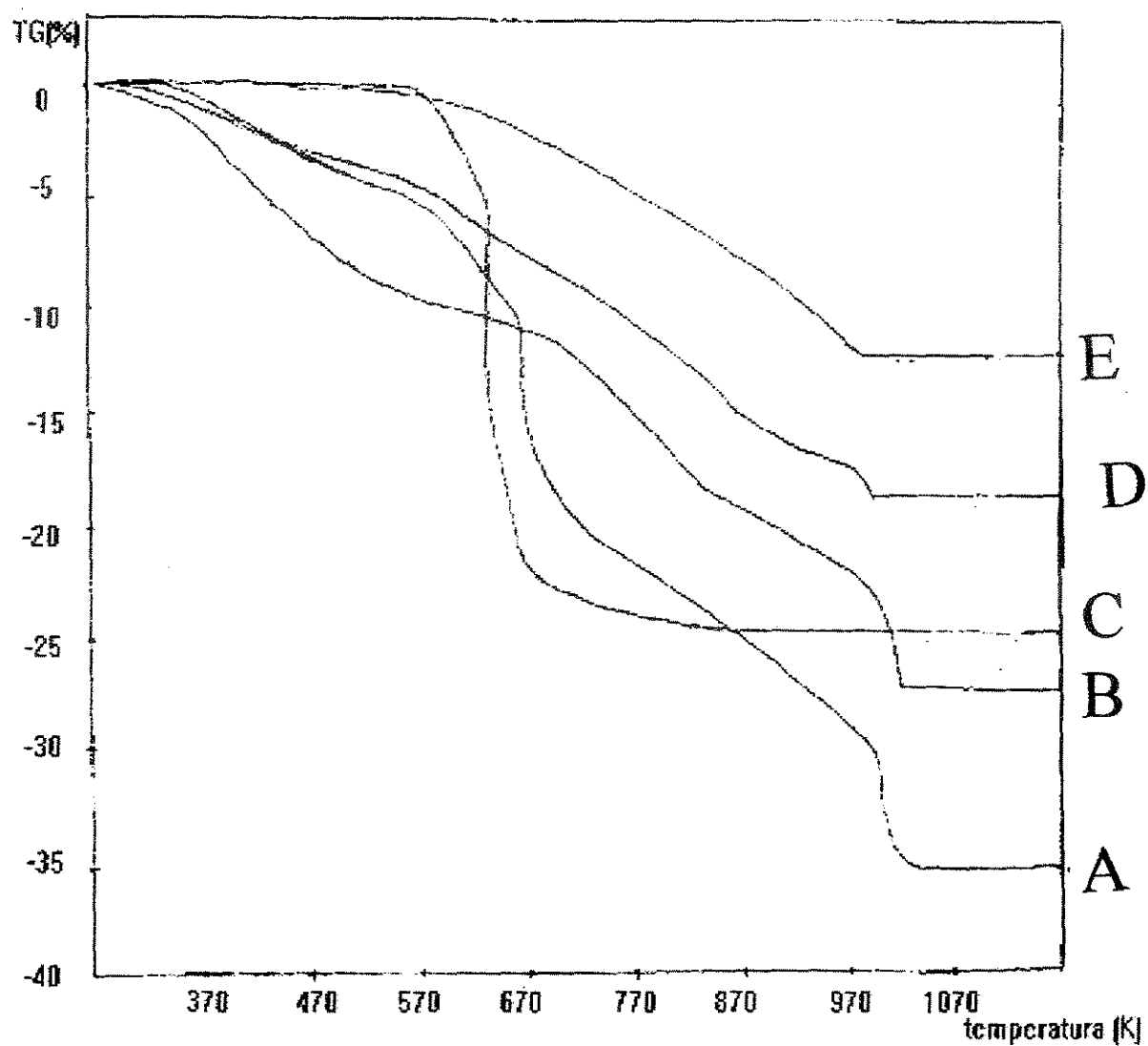


Figura 44 - Análise termogravimétrica dos sólidos com 1 Li suportados nos precursores 0 Si/Mg (A), 0,25 Si/Mg (B), 0,5 Si/Mg (C), 4 Si/Mg (D) e 0 Mg/Si (E)

As Figuras 45 a 47 apresentam as análises termodiferenciais dos sólidos com diferentes teores de lítio, preparados a partir dos suportes com razão Si/Mg igual a 0; 0,25 e 1. Constatou-se que a liberação de uma pequena quantidade de água adsorvida ao material, se dá endotermicamente, na faixa próxima a 370 K. O processo de redução de massa constatado na Figura 28 na faixa entre 620 e 720 K é endotérmico, evidenciando a ocorrência de uma transformação de fase nesta faixa. Entre 970 e 1070 K constata-se um pico endotérmico, que pode ser atribuído à liberação de CO_2 do sólido, embora conforme se verificou na análise termogravimétrica destes mesmos sólidos (Figura 28), a diminuição de massa decorrente da liberação de CO_2 se deu gradualmente. Quanto maior o teor de Li_2CO_3 nos sólidos, mais endotérmico é este pico, uma vez que maior é a quantidade de CO_2 presente (Figura 47). A temperatura de fusão do Li_2CO_3 é de 1000 K e coincide com a temperatura desta transformação.

Constata-se na Figura 46 um pico endotérmico na faixa 300-570 K correspondente à liberação de água que estava adsorvida à sílica, um pico endotérmico na faixa 620-720 K que pode ser atribuído à transformação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em MgO e dois picos de calor na faixa entre 970-1070 K: um exotérmico e um endotérmico. O pico endotérmico é atribuído à liberação de CO_2 . O pico de calor exotérmico pode ser atribuído à formação de um novo composto. Girgis (1976) constatou a formação de um pico exotérmico na mesma faixa quando estudou o óxido misto MgO-SiO_2 e o identificou como sendo enstatita, MgSiO_3 .

O sólido 0,125Li 0,25Si/Mg (menor teor de Li_2CO_3 entre os sólidos preparados a partir do suporte 0,25Si/Mg, e conseqüentemente maior teor de MgO e SiO_2) apresenta um pico exotérmico com máximo em 1000 K. O sólido 1Li 0,25Si/Mg (maior teor de Li_2CO_3 e menor teor de MgO e SiO_2) apresentou um pico endotérmico pronunciado praticamente na mesma temperatura, com as bordas laterais acima da linha base. Os sólidos com 0,25 e 0,5% de Li suportados em 0,25Si/Mg (teores intermediários de MgO , SiO_2 e Li_2CO_3) apresentam picos que se assemelham à combinação dos dois casos extremos, sendo que nenhum comportamento prevalece sobre o outro. O sólido 0,125Li 0,25Si/Mg, por apresentar maior quantidade de MgO e SiO_2 , deve formar maior quantidade de MgSiO_3 , apresentando um pico exotérmico maior. O sólido 1Li 0,25Si/Mg, por apresentar maior

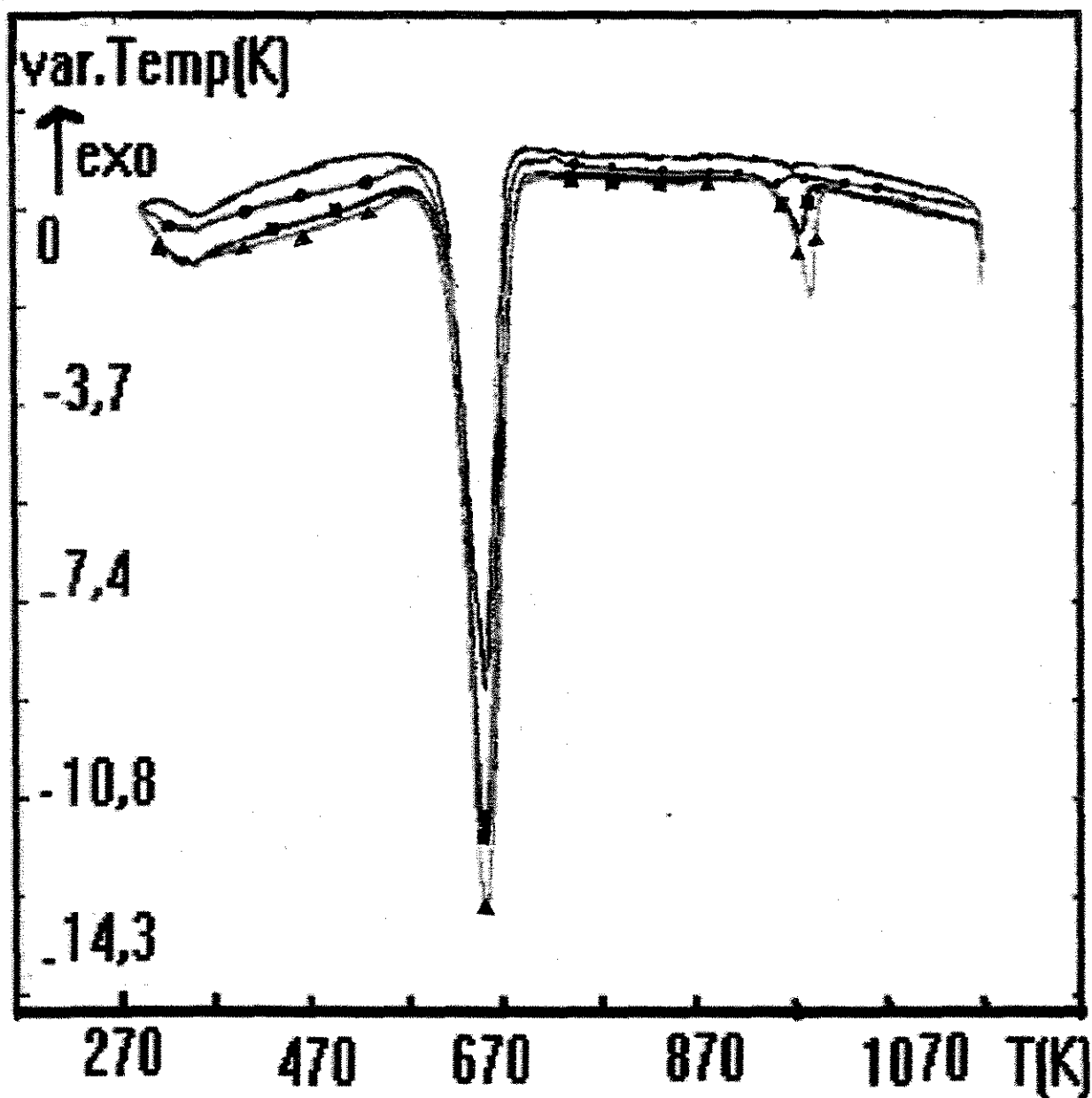


Figura 45 - Análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no sólido 0Si/Mg: 0,125Li (○), 0,25 Li (●), 0,5 Li (■) e 1 Li (▲)

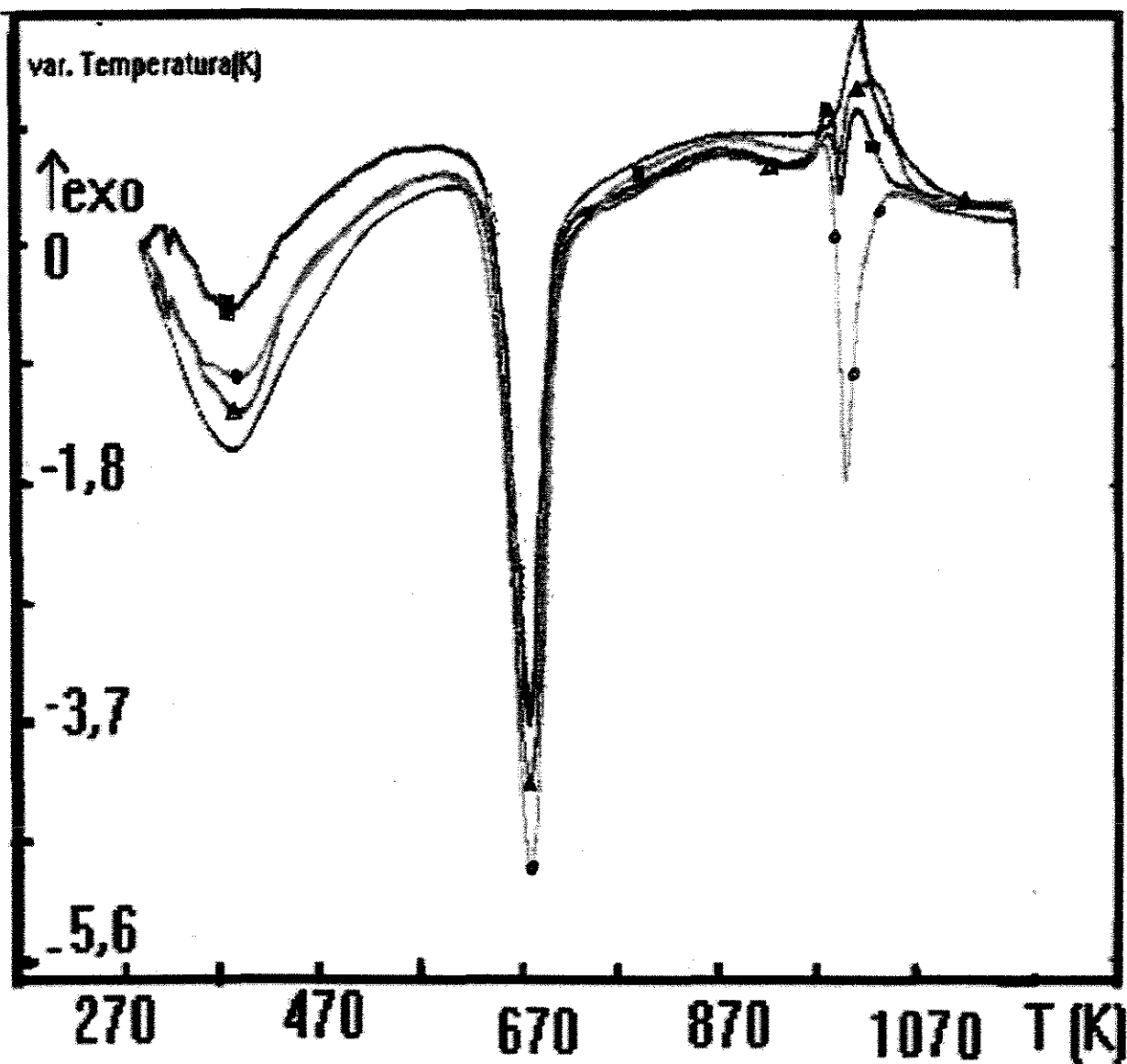


Figura 46 - Análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados no precursor 0,25Si/Mg: 0,125Li (____), 0,25 Li (—▲—), 0,5 Li (—■—) e 1 Li (—●—)

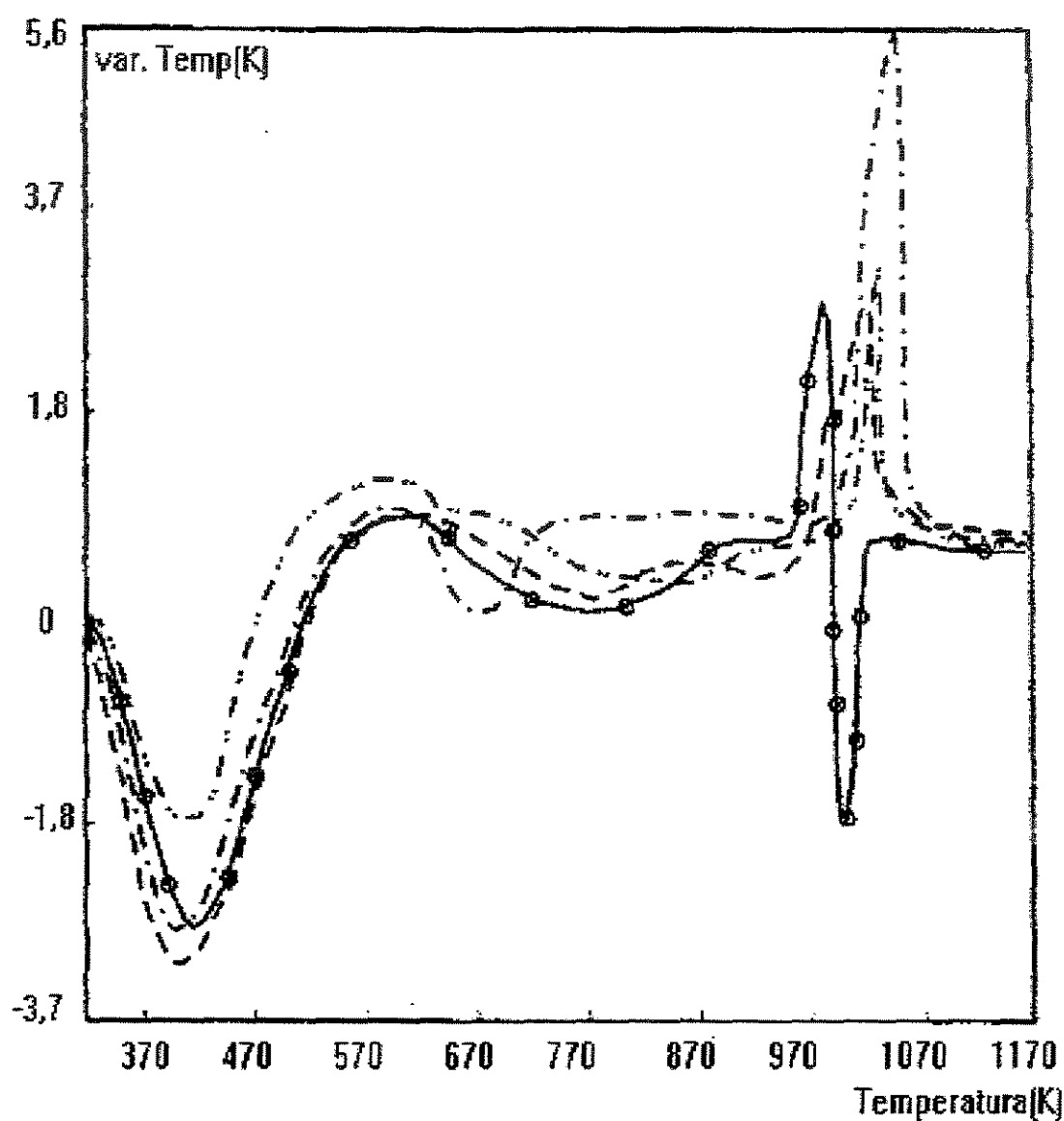


Figura 47 - Análise termodiferencial dos sólidos com diferentes teores de lítio suportados em 1Si/Mg: 0,125 Li (---), 0,25 Li (-.-.), 0,5 Li (- -) e 1,0 Li (-⊕-)

quantidade de Li_2CO_3 , deve liberar maior quantidade de CO_2 , apresentando um pico endotérmico maior. Para os sólidos 0,25Li 0,25Si/Mg e 0,5Li 0,25Si/Mg, constata-se que há o início da formação do pico exotérmico, a formação do pico endotérmico atribuída à liberação de CO_2 , e por final, a continuação do pico exotérmico decorrente da formação de MgSiO_3 (Figura 46). As observações constatadas na Figura 47 relativas aos sólidos suportados no sólido 1Si/Mg, são condizentes com essas observações.

A Figura 48 apresenta as análises termodiferenciais dos sólidos precursores com diferentes razões nominais Si/Mg e com 0,125% de lítio. Quanto maior o teor de magnésio no precursor, menor é a temperatura de transformação de fase e mais endotérmico é o pico de calor na faixa entre 650 e 750 K, mostrando que a variação de massa é correspondente da parte do sólido proveniente do magnésio. Os suportes que são óxidos mistos (0,25Si/Mg; 1Si/Mg e 4Si/Mg) apresentaram o pico de calor exotérmico correspondente à formação de MgSiO_3 . Os suportes puros (0Si/Mg e 0Si/Mg) não apresentaram este pico de calor. O pico de calor mais intenso foi constatado para o suporte 1Si/Mg. Estes resultados confirmam a necessidade simultânea de magnésio e silício para formar o composto e quanto mais equimolar a relação Si:Mg, mais notável é a formação do composto MgSiO_3 .

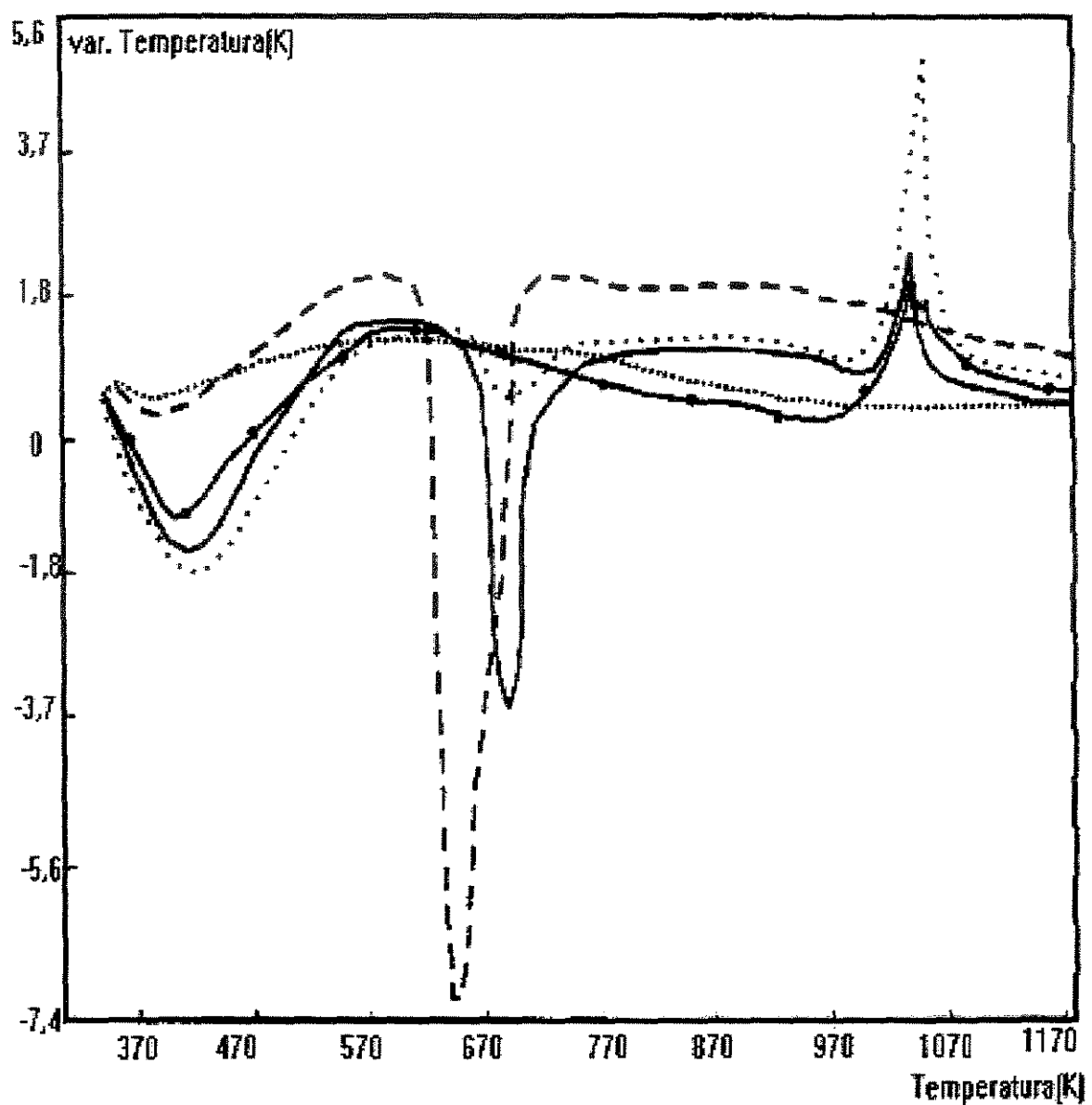


Figura 48 - Análise termodiferencial para os sólidos com 0,125 Li suportados em 0 Si/Mg (---), 0,25 Si/Mg (—), 1 Si/Mg (···), 4 Si/Mg (—•) e 0Mg/Si (.....)

4.4 Reação de acoplamento oxidativo de metano

Três componentes foram detectados pelo FID na reação de acoplamento oxidativo de metano: CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 . Por outro lado todos os reagentes e produtos de reação, exceto a água, foram detectados no TCD: O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 , nesta sequência do menor ao maior tempo de retenção. Com a programação de temperatura do TCD realizada, foram necessários 55 minutos para surgir o último pico no cromatograma referente ao C_2H_6 . Ensaios preliminares foram realizados e nenhum outro componente foi detectado, mesmo com tempo maior de análise na temperatura máxima permitida. Desta forma, tem-se na corrente de saída do reator: N_2 (inerte para a reação); CH_4 e O_2 (reagentes, mas com uma conversão não total) e os produtos da reação: CO , CO_2 , C_2H_4 e C_2H_6 . Todo o procedimento de cálculo encontra-se no Apêndice.

4.4.1 Reação Química

Realizou-se o teste em branco nas condições de reação, assim que a temperatura do sistema atingiu 1070 K, apenas com lã de quartzo no reator. A conversão de CH_4 foi de 1,3%, com seletividade a CO de 53% e seletividade a C_2H_6 47%.

Os dados de conversão e seletividade para cada um dos produtos são apresentados nas Figuras 49 a 67. Estes dados são mostrados em função da temperatura do sistema reacional. Assim que a temperatura era atingida uma injeção era realizada.

Nas análises para medida de energia de ativação, as análises foram realizadas entre 950 K e 1070 K, com intervalos de 20 K entre cada ponto experimental. Após atingir a temperatura de 1070 K, esta permaneceu constante. Como cada injeção foi realizada a cada 70 min, o intervalo entre cada ponto experimental é de 70 min.

4.4.1.1 Conversão

Os resultados de conversão de metano (X_{CH_4}) e conversão de O_2 (X_{O_2}) em função da temperatura para o catalisador 0,25Li 0Si/Mg são apresentados na Figura 49. O sólido apresenta uma conversão de metano máxima na temperatura de 1050 K, embora a conversão de metano não tenha se alterado em função da temperatura na faixa estudada. Estes resultados estão de acordo com resultados da literatura a respeito da melhor faixa de temperatura para a reação de OCM se desenvolver. A conversão de O_2 ficou na faixa de 90%, ao passo que a conversão de CH_4 na faixa de 25%, que pode ser atribuído ao efeito difusivo ou energia de ativação baixa. É importante salientar que a alimentação era composta com uma razão volumétrica $CH_4/O_2=5$.

A Figura 50 apresenta a conversão de CH_4 e O_2 em função do tempo de reação a 1070 K para o catalisador 0,25Li 0Si/Mg. Observa-se o decaimento exponencial da conversão de CH_4 e O_2 em função do tempo. Esta abrupta desativação do catalisador pode ser atribuída à perda de lítio ativo para a reação.

A Figura 51 apresenta a reação de acoplamento oxidativo de metano na ausência de lítio no catalisador (suporte 0Si/Mg). Quanto maior a temperatura, maior a conversão de CH_4 e O_2 embora a conversão seja menor do que em catalisadores com lítio (Figura 49). Isso mostra a importância do sítio ativo lítio para a reação de OCM ocorrer.

A Figura 52 apresenta o efeito do tempo na conversão de CH_4 e de O_2 para o sólido 0Li 0Si/Mg. Com 70 minutos de reação, a conversão de metano atinge valor máximo (6,8%) e se mantém constante em função do tempo. Como este sólido não contém lítio (suporte 0Si/Mg), conclui-se que a desativação do catalisador 0,25Li 0Si/Mg (apresentado na Figura 50) é atribuído ao lítio, pois o suporte é o mesmo, diferenciando entre eles apenas a presença de lítio.

O catalisador com lítio suportado em MgO (0Si/Mg) tem maior conversão de CH_4 , em relação aos catalisadores com mesma porcentagem de lítio, suportadas nos sólidos com maior razão Si/Mg (Figura 53). Tais resultados são constatados na literatura, pois sólidos

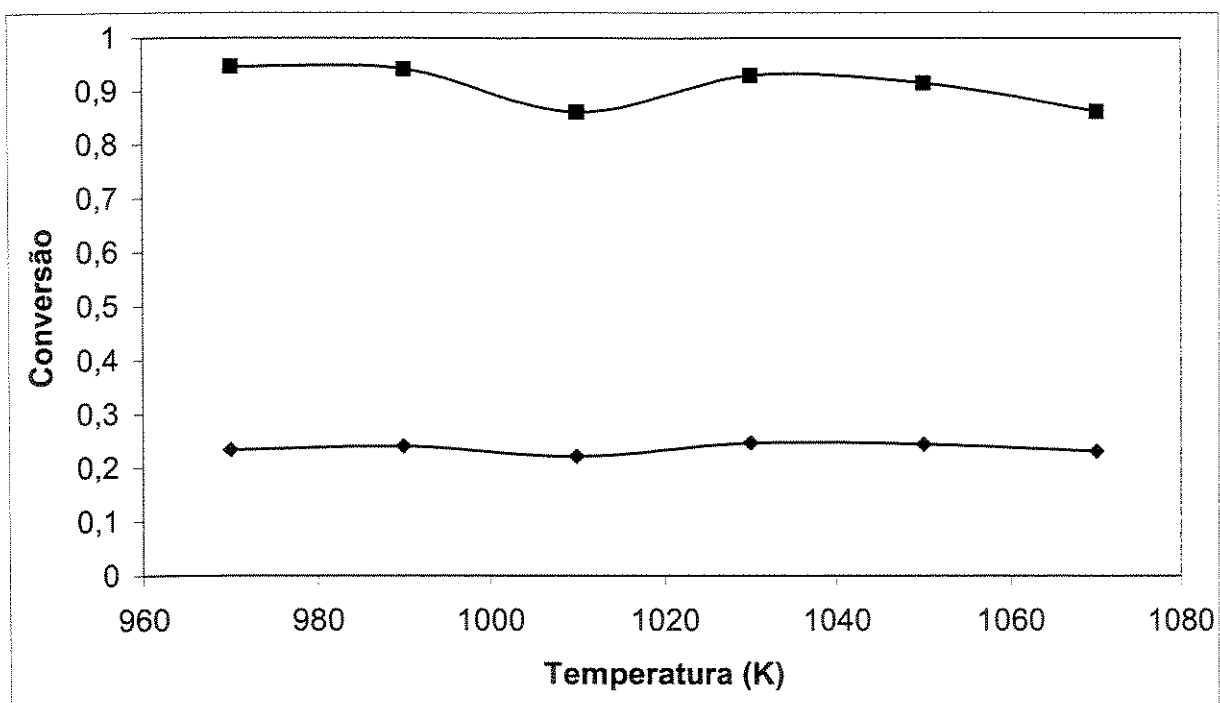


Figura 49 – Conversão de CH_4 (◆) e O_2 (■) para o catalisador 0,25 Li 0Si/Mg em função da temperatura de reação

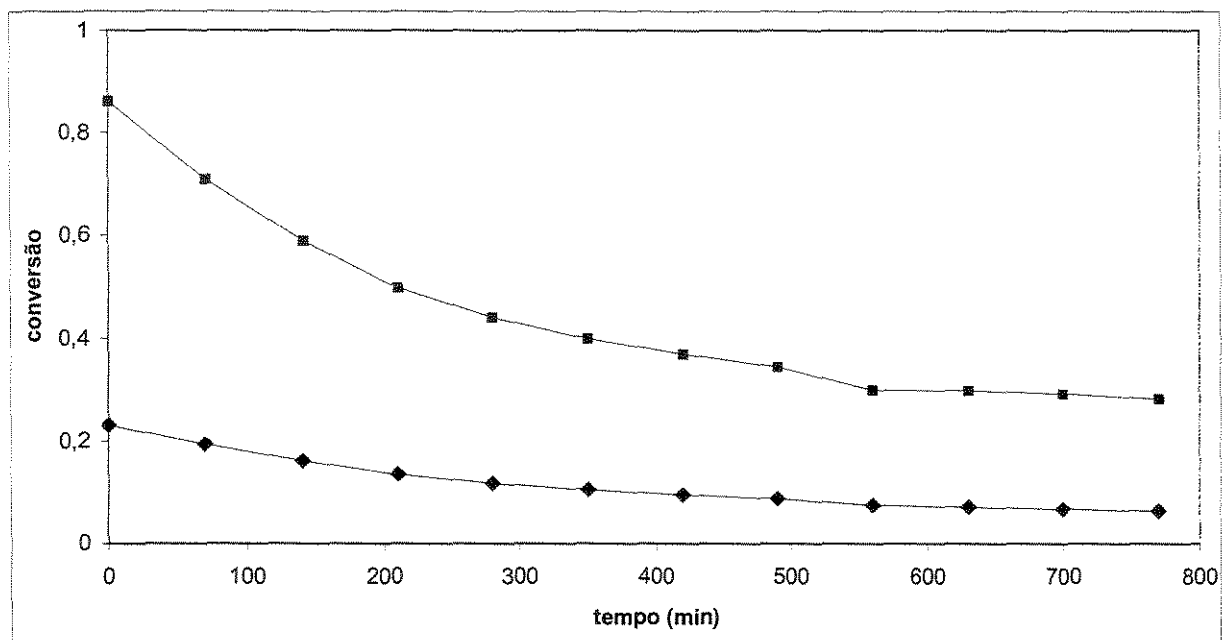


Figura 50 – Conversão de O_2 (■) e CH_4 (◆) em função do tempo na temperatura de reação de 1070 K para o catalisador 0,25 Li OSi/Mg

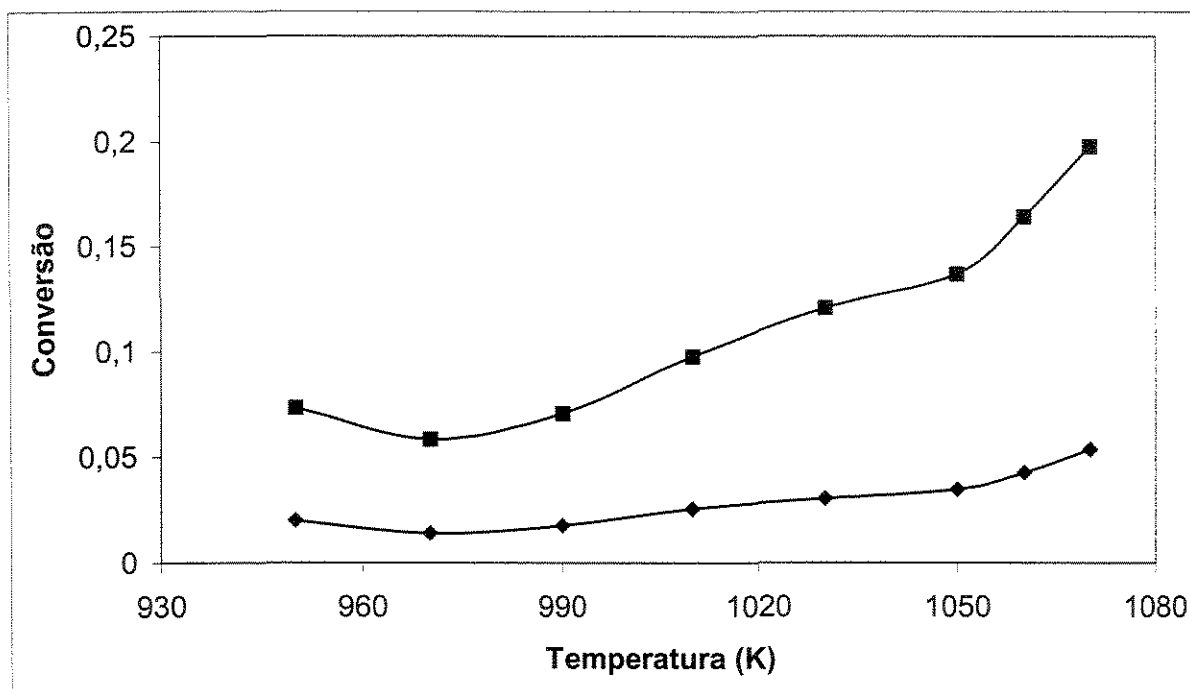


Figura 51 – Conversão de O_2 (■) e CH_4 (◆) em função da temperatura de reação para o catalisador 0Li 0Si/Mg

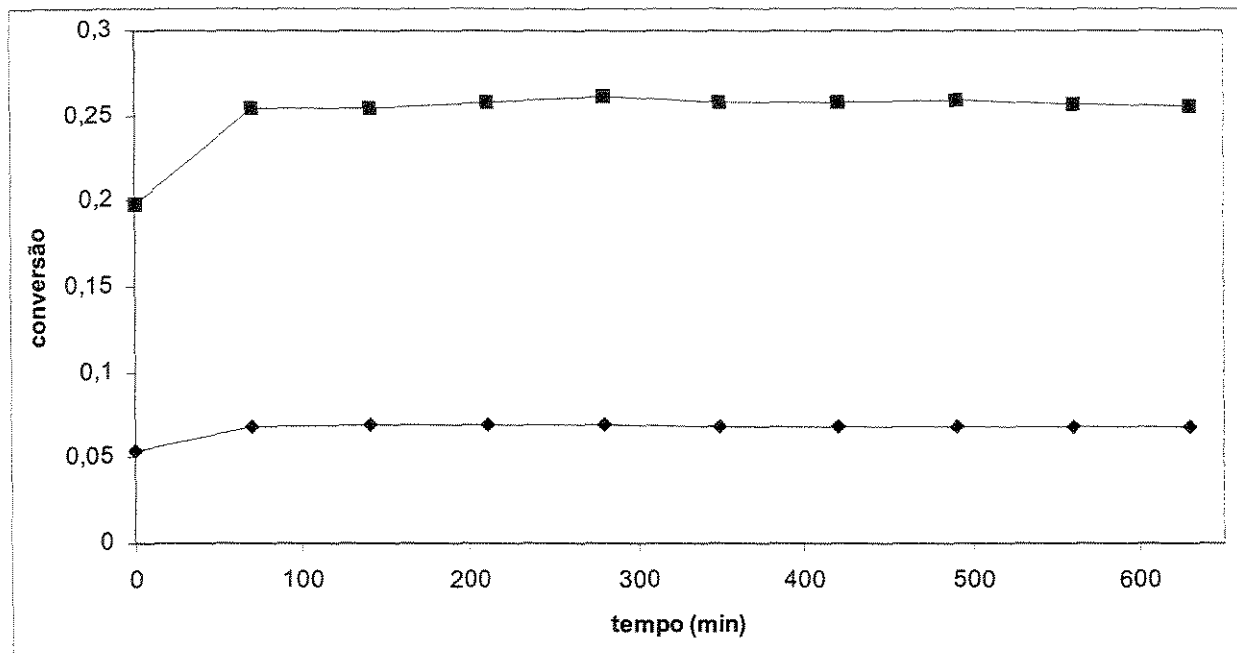


Figura 52– Conversão de O₂ (■) e CH₄ (◆) em função do tempo de reação a 1070 K para o catalisador 0Li 0Si/Mg

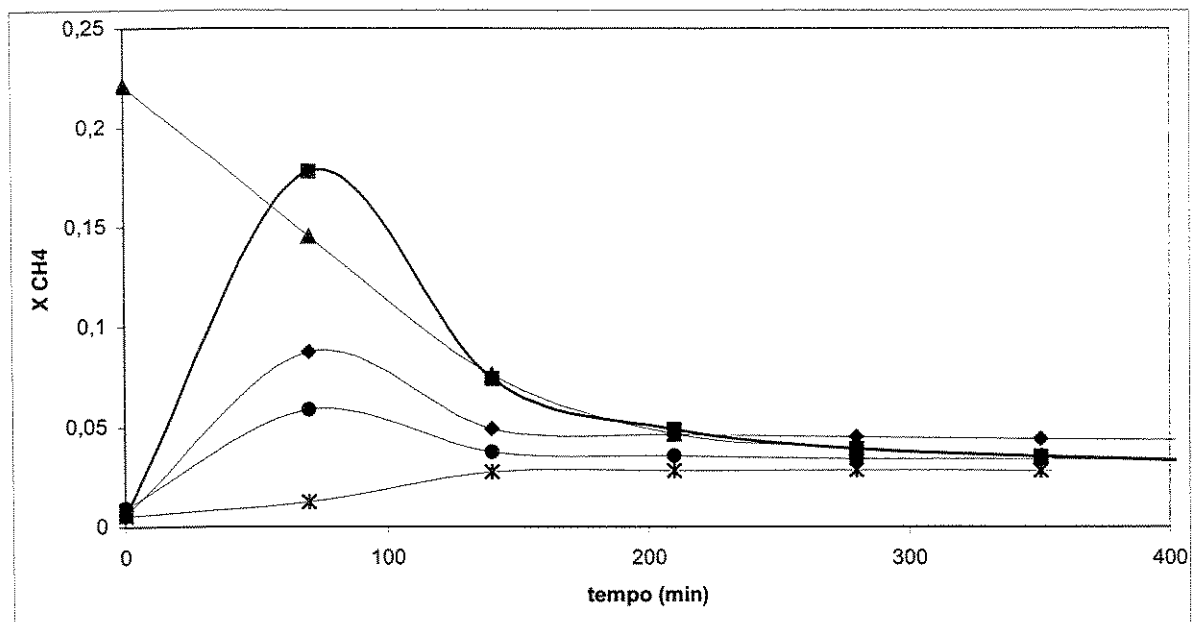


Figura 53 – Efeito da razão Si/Mg do precursor na conversão de metano para os catalisadores com 1Li na temperatura de 1070 K: 0 Si/Mg (▲); 0,0625 Si/Mg (●); 0,125 Si/Mg (◆); 0,25 Si/Mg (■) e 1 Si/Mg (*)

com propriedades básicas apresentam maior rendimento para esta reação. Os sólidos com razão intermediária (0,0625 Si/Mg, 0,125 Si/Mg e 0,25 Si/Mg) apresentaram um máximo valor de conversão de CH_4 após para a análise realizada com 70 minutos de reação a 1070 K. O sólido com razão 1Si/Mg apresentou uma conversão um valor máximo para a análise realizada com 140 minutos de reação a 1070 K. Isto mostra a influência dos sítios ácidos/básicos na conversão de CH_4 . Quanto maior a razão Si/Mg, menor é a desativação do catalisador. No entanto a conversão também diminui a valores menores que 5% de conversão de CH_4 com o passar do tempo.

A Figura 54 apresenta o efeito do lítio para um precursor com razão 0Si/Mg na conversão de metano. Assim que o sistema reacional atingiu a temperatura de reação, o catalisador com maior quantidade de lítio (1Li 0Si/Mg) obteve maior conversão de metano: 22%. Com o passar do tempo, a conversão de CH_4 diminui e se estabiliza em valores menores que 5%. Os catalisadores com menor quantidade de lítio apresentaram uma menor conversão de CH_4 inicial, no entanto, com o passar do tempo, apresentaram uma menor variação na conversão de metano. O catalisador sem lítio apresentou uma baixa conversão no início, que aumenta com o tempo. Esses dados indicam que a perda de lítio é responsável pela desativação dos catalisadores. A conversão de CH_4 foi maior para o sólido sem lítio, em relação aos sólidos com lítio, depois de determinado tempo de reação. Isso pode ser atribuído ao fato que o lítio deve estar ligado à estrutura do precursor na forma de silicato de lítio, não possibilitando agir como sítio ativo para a reação.

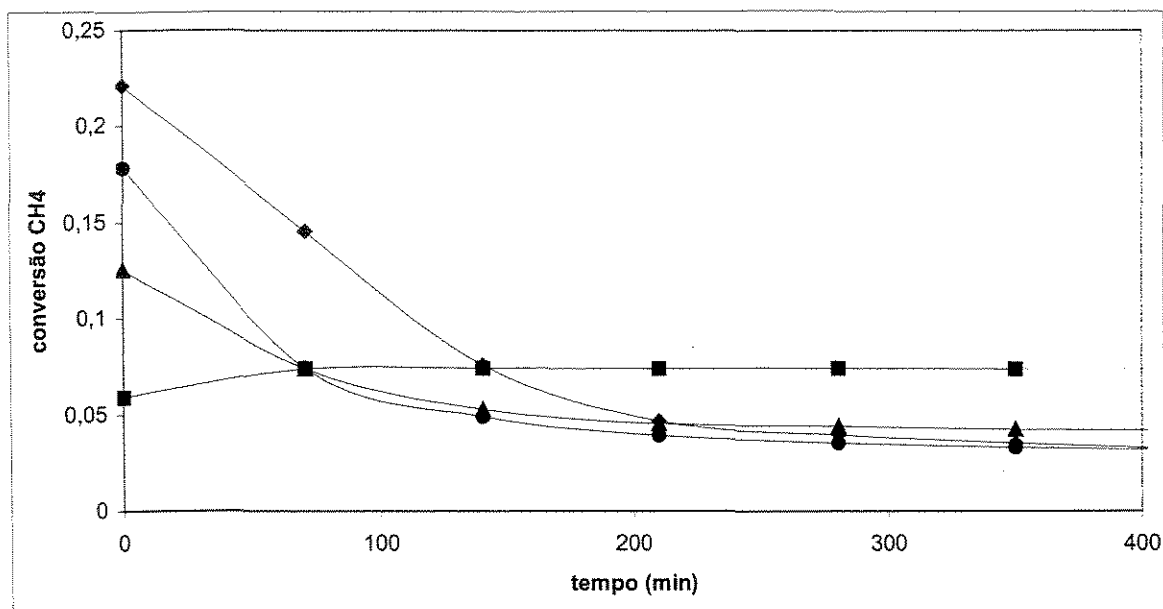


Figura 54 – Efeito do teor de lítio suportado no sólido 0 Si/Mg na conversão de CH_4 na temperatura de 1070 K com os seguintes teores de lítio: 0 Li (■); 0,25 Li (●); 0,5 Li (▲) e 1 Li (◆)

4.4.1.2 Métodos de Cálculo da conversão de CH_4

A Figura 55 apresenta para o sólido 1Li 0Si/Mg a conversão calculada a partir das quantidades de metano inicial e na saída (equação 69 do apêndice) e a partir do balanço molar para o carbono (equação 68 do apêndice). Os valores estão bem próximos. Isto era esperado, pois este mecanismo adotado é o que se encontra na literatura (Ito, 1985 e Keulks, 1987). Desta forma, todos os cálculos de conversão de metano apresentados estão em função das quantidades de produto obtidas nos cromatogramas (equação 68).

4.4.1.3 Seletividade

A Figura 56 apresenta os perfis de seletividade de cada produto para cada uma das temperaturas analisadas. A seletividade esta definida na equação 70. Observam-se relações entre as quantidades de CO e CO_2 , sugerindo que o segundo é proveniente do primeiro. A mesma relação é observada entre as quantidades de C_2H_6 e C_2H_4 . As maiores quantidades de C_2 estão na faixa entre 1050 e 1070 K. Além disso, a quantidade de C_2H_4 sempre aumentou com o aumento da temperatura de reação.

Na Figura 57 observam-se as seletividades dos produtos em função do tempo a 1070 K. Os perfis de seletividade de C_2H_4 e CO_2 apresentam comportamento similar àquele apresentado pela conversão de CH_4 . O perfil de seletividade de CO apresenta um aumento progressivo com o tempo, ao passo que o perfil de seletividade de C_2H_6 apresentou um máximo, indicando ser um componente de um sistema de reações químicas em série. Relações diretas (reações série) são verificadas entre o CO e CO_2 , entre C_2H_6 e C_2H_4 e entre CO e C_2H_4 . A seletividade em C_2 ficou em torno de 50%, de acordo com as observações feitas na literatura (Ito et al., 1985 e Korf et al., 1990).

Para a reação de OCM sobre o suporte 0Si/Mg, a seletividade maior é a CO. Com o aumento da temperatura, constata-se a formação dos demais produtos, mas com uma seletividade bem menor do que a de CO (Figura 58). As seletividades aos componentes praticamente não se alteraram com o tempo, para o suporte 0Si/Mg, assim como a

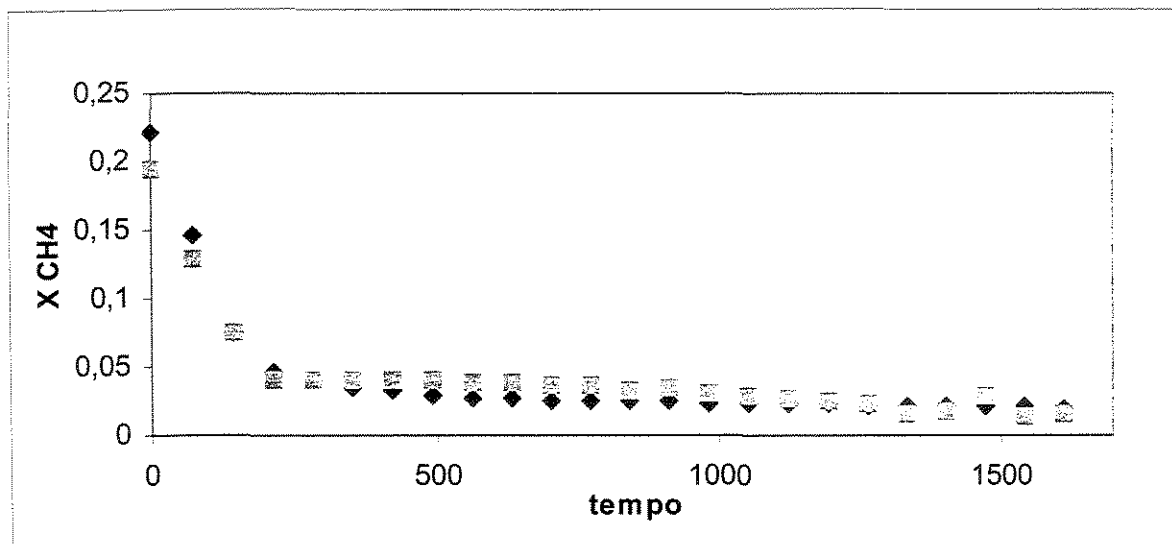


Figura 55 – Conversão de CH_4 calculado a partir da alimentação inicial e saída (■) e a partir do balanço molar para o carbono (◆) para o catalisador 1Li 0Si/Mg a 1070 K

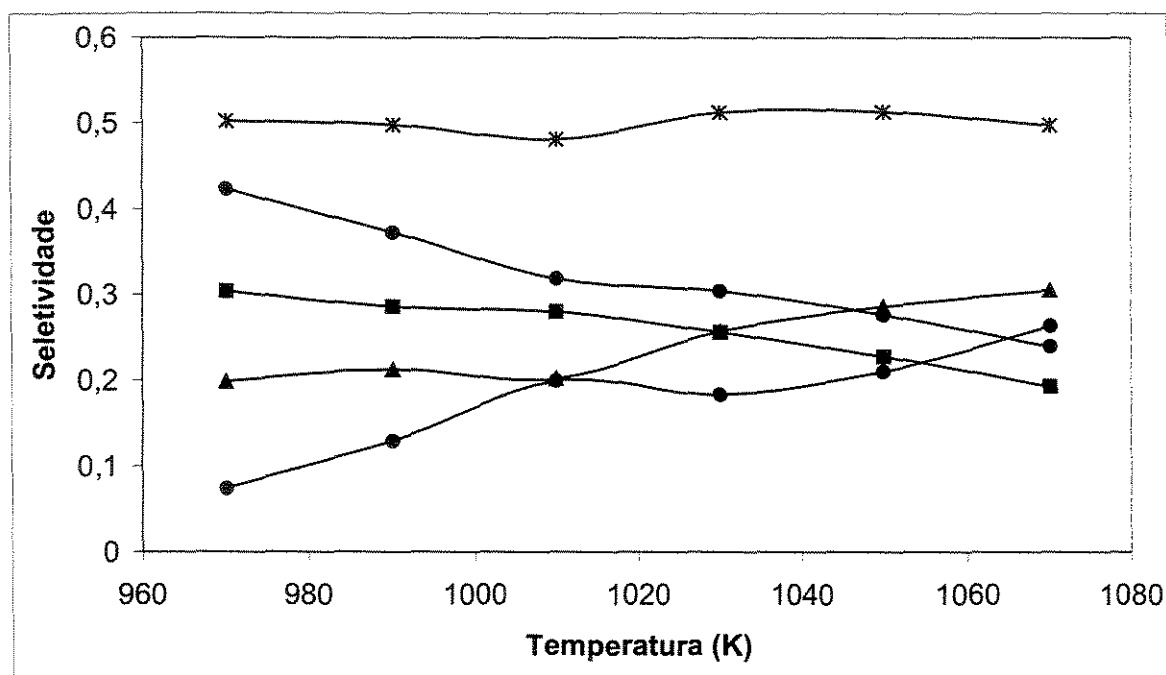


Figura 56 – Seletividade em função da temperatura para o catalisador 0,25Li 0Si/Mg: C₂H₆ (■), C₂H₄ (▲), CO₂ (●), CO (◆) e C₂ (*)

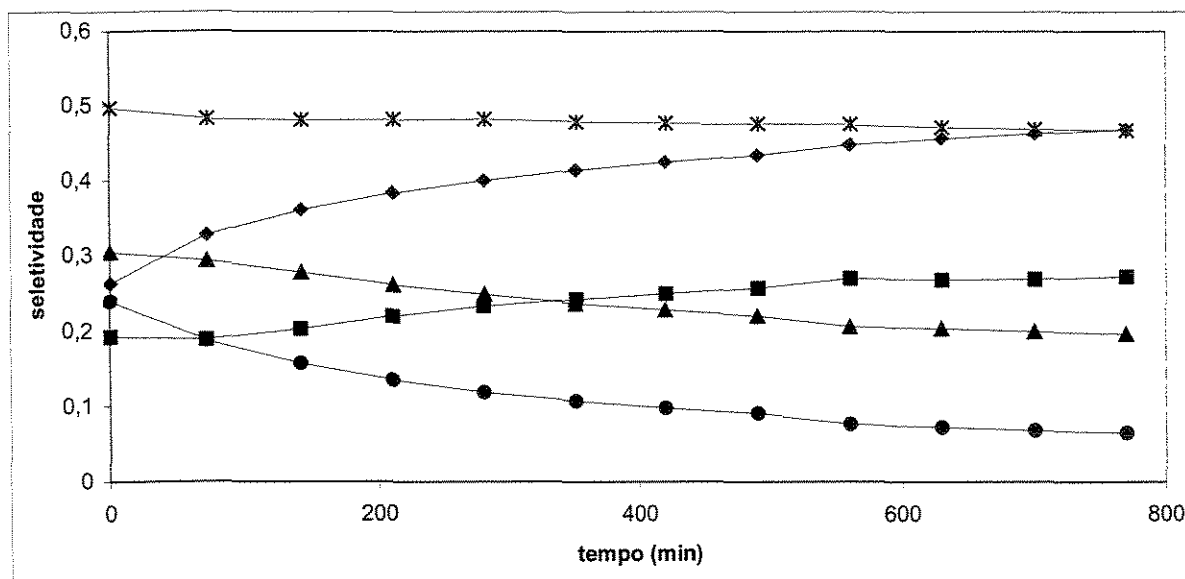


Figura 57 – Seletividade em função do tempo na temperatura de reação de 1070 K para o catalisador 0,25 Li 0Si/Mg: C_2H_6 (■), C_2H_4 (▲), CO_2 (●), CO (◆) e C_2 (*)

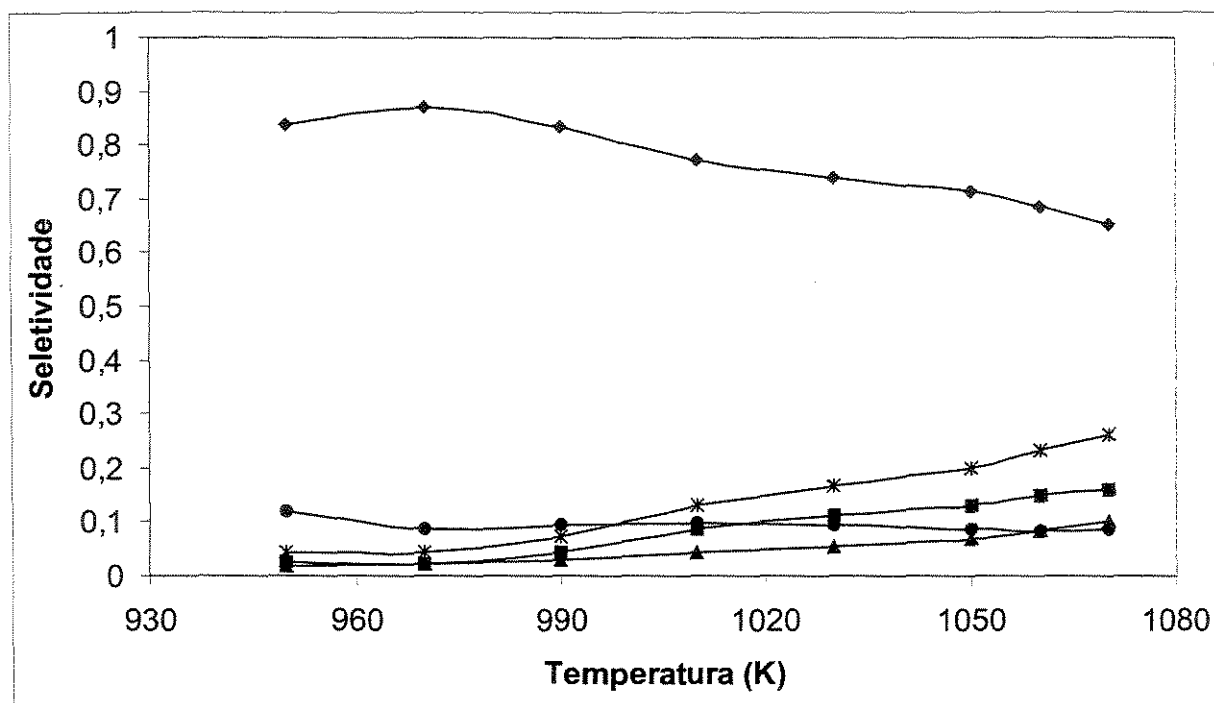


Figura 58 – Seletividade em função da temperatura para o catalisador 0Li 0Si/Mg: C₂H₆ (■), C₂H₄ (▲), CO₂ (●), CO (◆) e C₂ (*)

conversão a CH_4 e O_2 . O principal componente formado foi o CO , com seletividade de aproximadamente 60%. A seletividade em C_2 ficou na faixa de 25% (Figura 59).

Para catalisadores com lítio suportado, quanto maior a razão Si/Mg , maior a quantidade de CO formada. A seletividade a CO praticamente se torna constante com o tempo (Figura 60). A seletividade a CO_2 diminui com o tempo, depois se estabiliza. As maiores alterações na seletividade ocorrem nas primeiras horas de reação (Figura 61). A seletividade a C_2H_4 apresenta valor máximo para o sólido com razão 0Si/Mg no momento em que o sistema reacional atinge 1070 K. Para os demais catalisadores com outras razões Si/Mg , assim que o sistema atinge esta temperatura, C_2H_4 não é formado. Com o passar do tempo, a seletividade a C_2H_4 passa por um máximo e depois se estabiliza, justificado pelo fato da reação em relação ao C_2H_4 ser em série. Quanto maior a razão Si/Mg , menor a variação da seletividade a C_2H_4 , podendo-se afirmar que a sílica presente no suporte é responsável pela seletividade a C_2H_4 sofrer menor variação em função do tempo (Figura 62). A Figura 63 apresenta a seletividade a C_2H_6 para os catalisadores com diferentes razões Si/Mg . O sólido sem sílica apresentou menor seletividade a C_2H_6 quando a temperatura atingiu 1070 K. No entanto, a seletividade aumentou e se estabilizou em 40%. Para os demais catalisadores, a seletividade foi máxima assim que a temperatura atingiu 1070 K, passou por um mínimo e se estabilizou na faixa entre 25 e 35% (Figura 63).

As Figuras 64 a 67 apresentam as seletividades aos produtos CO , CO_2 , C_2H_4 e C_2H_6 respectivamente, para os catalisadores com diferentes teores de lítio suportados no suporte com razão 0Si/Mg . O catalisador sem lítio obteve maior seletividade a CO , ao passo que o catalisador com maior quantidade de lítio apresentou menor seletividade a CO no início da reação, mas com o passar do tempo, essa seletividade aumenta (Figura 64). Para os sólidos com maior quantidade de lítio (1Li e 0,5 Li) constata-se uma diminuição contínua da seletividade a CO_2 em função do tempo de reação. Para os sólidos com menor quantidade de lítio (0,25Li e 0 Li) a seletividade a CO_2 praticamente não se alterou com o tempo. Essas seletividades se estabilizaram em valores menores que 10%, exceção feita ao sólido 0,25Li 0Si/Mg que apresentou uma seletividade maior que 40% (Figura 65).

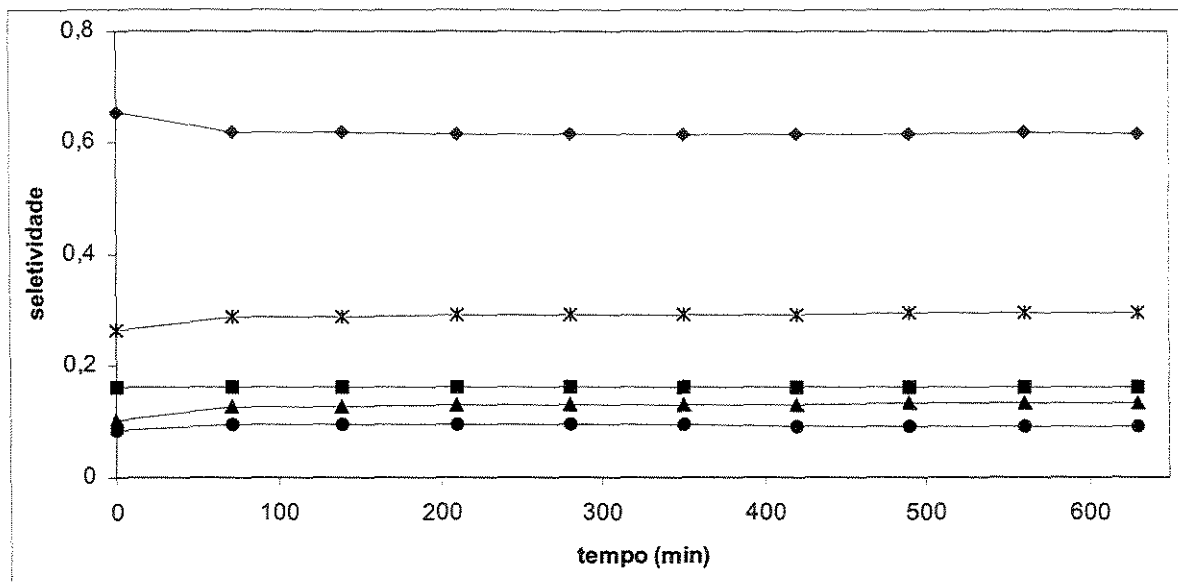


Figura 59 – Seletividade em função do tempo de reação a 1070 K para o catalisador 0Li 0Si/Mg: C₂H₆ (■), C₂H₄ (▲), CO₂ (●), CO (◆) e C₂ (*)

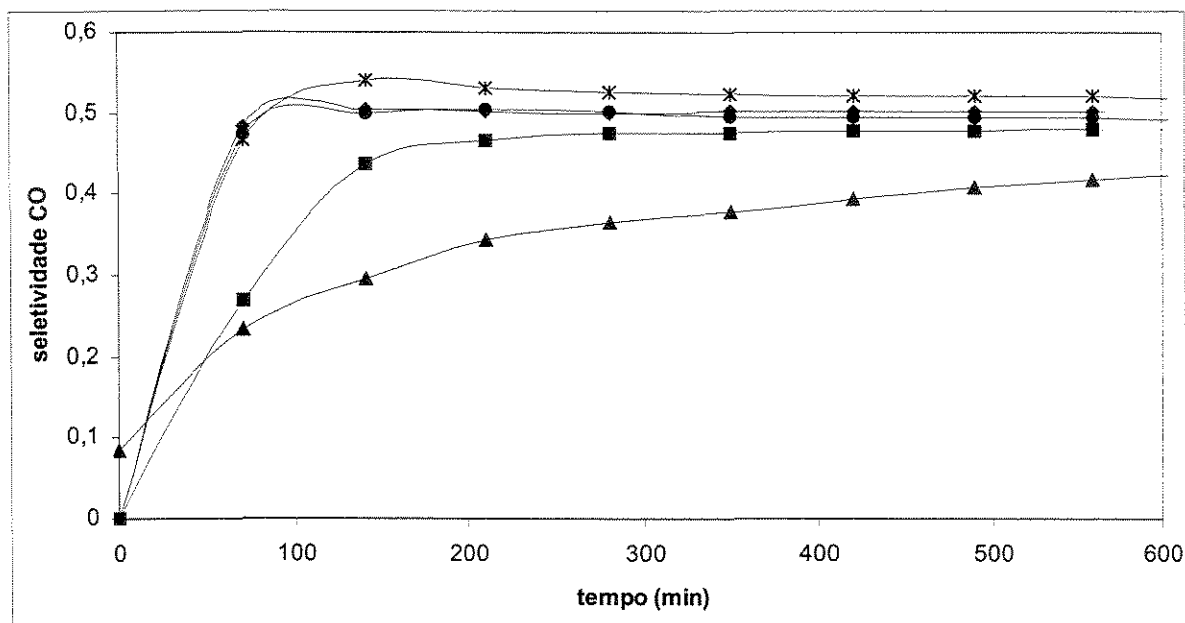


Figura 60 – Efeito da razão Si/Mg do precursor na seletividade a CO para os catalisadores com 1Li na temperatura de 1070 K: 0 Si/Mg (▲); 0,0625 Si/Mg (●); 0,125 Si/Mg (◆); 0,25 Si/Mg (■) e 1 Si/Mg (*)

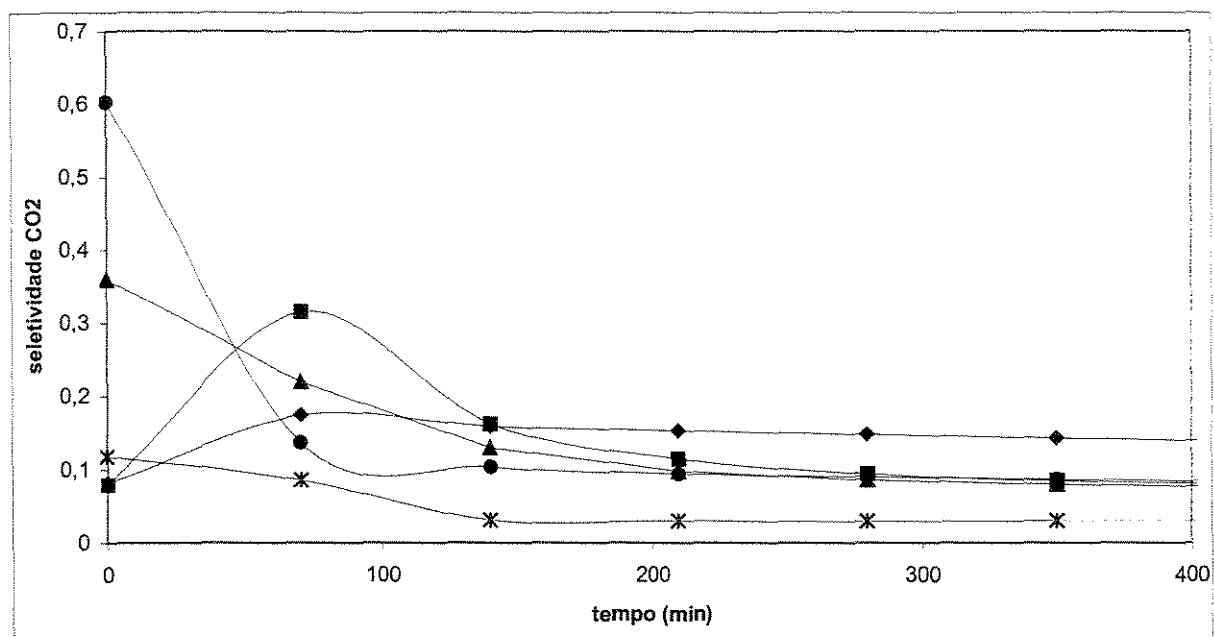


Figura 61 – Efeito da razão Si/Mg do precursor na seletividade a CO₂ para os catalisadores com 1Li na temperatura de 1070 K: 0 Si/Mg (▲); 0,0625 Si/Mg (●); 0,125 Si/Mg (◆); 0,25 Si/Mg (■) e 1 Si/Mg (*)

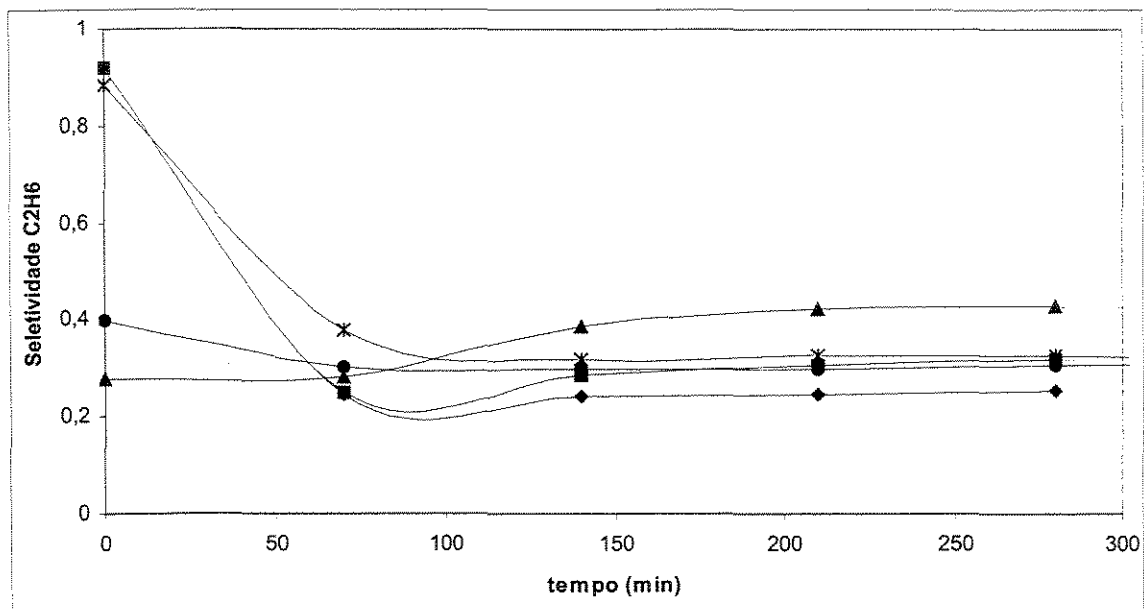


Figura 62 – Efeito da razão Si/Mg do precursor na seletividade a C_2H_4 para os catalisadores com 1Li na temperatura de 1070 K: 0 Si/Mg (▲); 0,0625 Si/Mg (●); 0,125 Si/Mg (◆); 0,25 Si/Mg (■) e 1 Si/Mg (*)

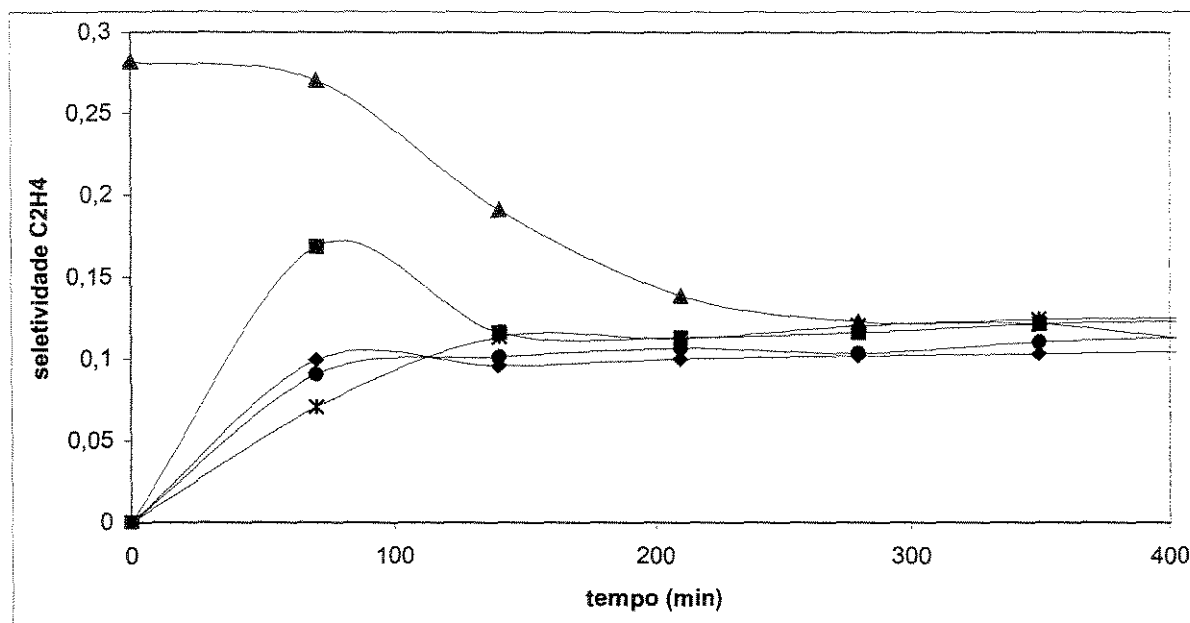


Figura 63 – Efeito da razão Si/Mg do precursor na seletividade a C_2H_6 para os catalisadores com 1Li na temperatura de 1070 K: 0 Si/Mg (▲); 0,0625 Si/Mg (●); 0,125 Si/Mg (◆); 0,25 Si/Mg (■) e 1 Si/Mg (*)

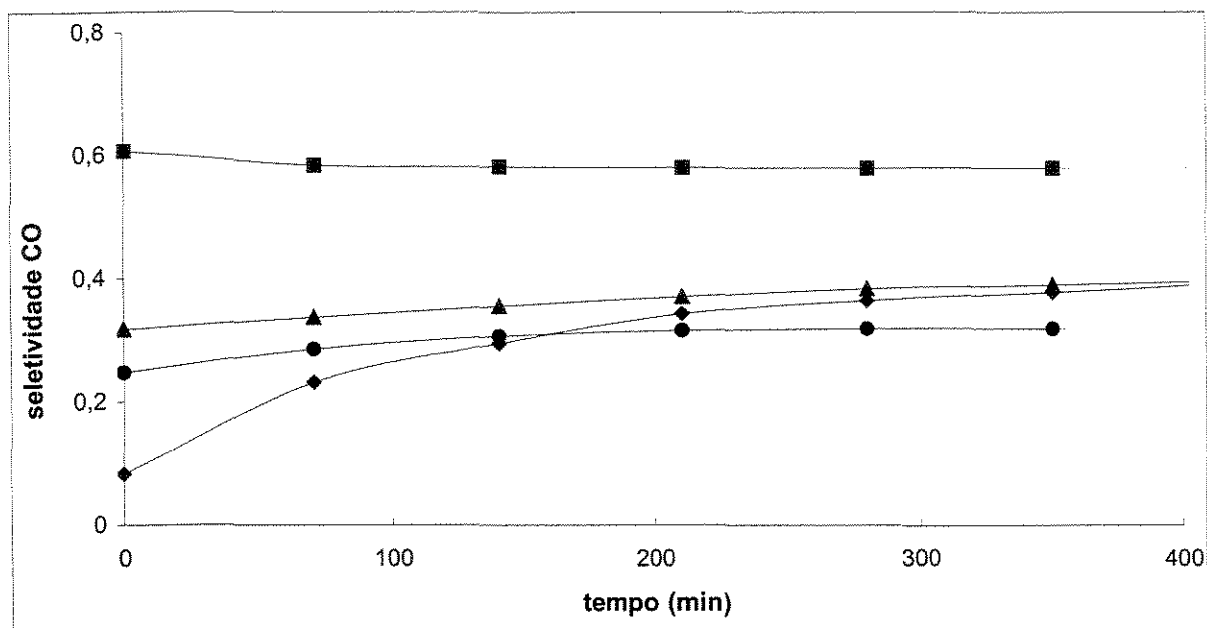


Figura 64 – Efeito do teor de lítio suportado no sólido 0 Si/Mg na seletividade em CO na temperatura de 1070 K com os seguintes teores de lítio: 0 Li (■); 0,25 Li (●); 0,5 Li (▲) e 1 Li (◆)

A seletividade a C_2H_4 diminui com o tempo de reação a 1070 K para os catalisadores com lítio, independentemente do teor de lítio. O catalisador sem lítio obteve uma seletividade a C_2H_4 praticamente constante, em torno de 12% (Figura 66). Na Figura 67 é apresentada a seletividade a C_2H_6 para os sólidos com diferentes teores de lítio. Para os sólidos com maior quantidade de lítio, constata-se que a seletividade a C_2H_6 aumenta e depois se mantém em um patamar de 40% de seletividade em função do tempo. Para os sólidos com menor quantidade de lítio, a seletividade apresentou uma diminuição em função do tempo, ao passo que o catalisador sem lítio teve a seletividade constante, isto é, a quantidade formada de C_2H_6 seria proveniente do precursor e esta não é afetada pelo tempo de reação a 1070 K.

4.4.2 Desativação

Os modelos de desativação foram testados considerando-se uma desativação de primeira e de segunda ordem, que se aplica na grande maioria dos casos (Fogler, 1999), conforme desenvolvimento matemático apresentado nas equações 68 e 71 do apêndice. As Figuras 68 e 69 mostram os valores para segunda e primeira ordem para o catalisador 1Li 1Si/Mg, conforme equações 68 e 71, respectivamente. Em ambos casos, constata-se o ponto inicial e após este, os dados ajustam-se a uma reta com coeficiente angular pequeno, indicando que a constante desativação apresenta valor bem pequeno (conforme equação 68). As Figuras 70 e 71 apresentam a desativação para o catalisador 1Li 0Si/Mg, segundo os modelos de primeira e segunda ordem. Para o modelo de segunda ordem é evidente a presença de duas regiões, que apresentam duas constantes de decaimento k_d , com uma desativação maior no início e uma desativação com menor constante de decaimento na segunda parte. Este procedimento de determinação de energia de ativação é válido quando se tem apenas uma reação química. Neste sistema estudado, há um conjunto de reações série-paralelo e este desenvolvimento não se aplica.

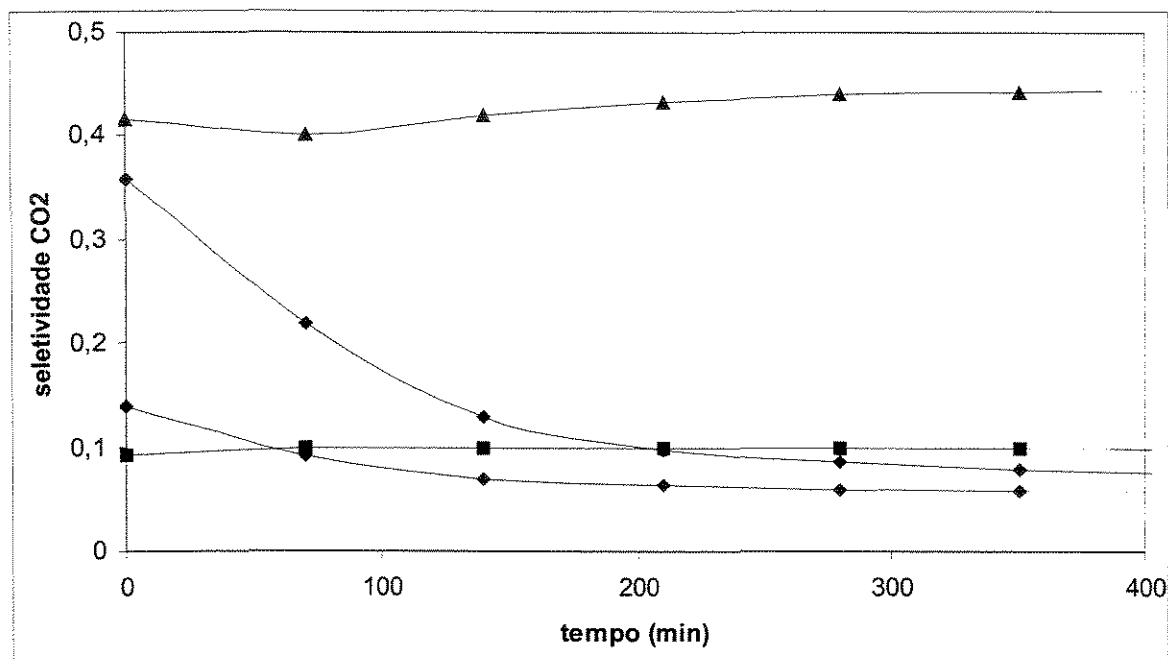


Figura 65 – Efeito do teor de lítio suportado no sólido 0 Si/Mg na seletividade em CO₂ na temperatura de 1070 K com os seguintes teores de lítio: 0 Li (■); 0,25 Li (●); 0,5 Li (▲) e 1 Li (◆)

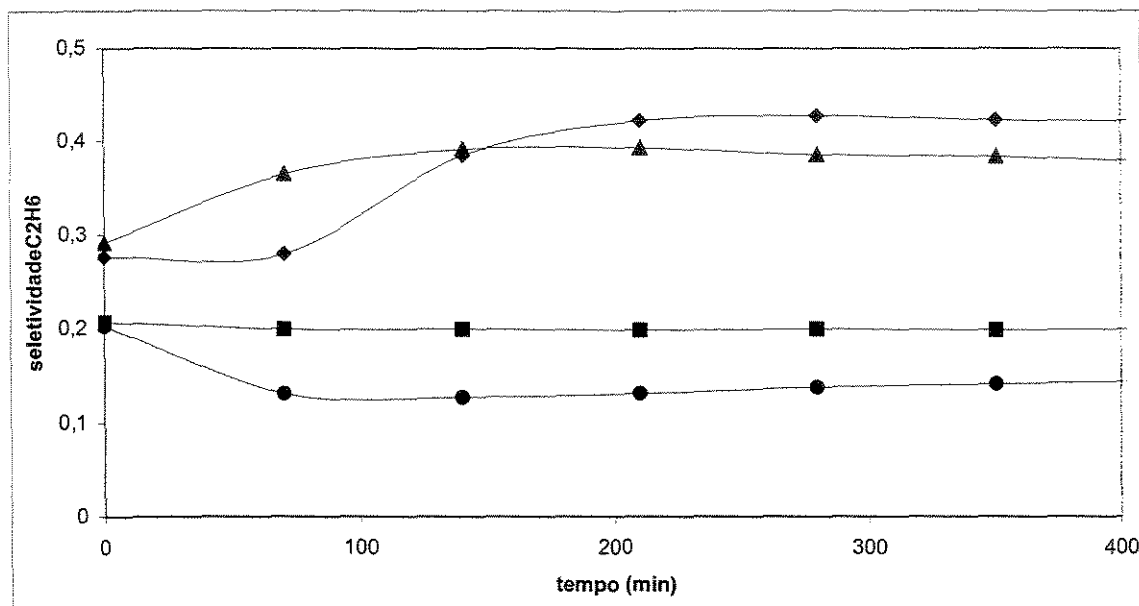


Figura 66 – Efeito do teor de lítio suportado no sólido 0 Si/Mg na seletividade em C_2H_6 na temperatura de 1070 K com os seguintes teores de lítio: 0 Li (■); 0,25 Li (●); 0,5 Li (▲) e 1 Li (◆)

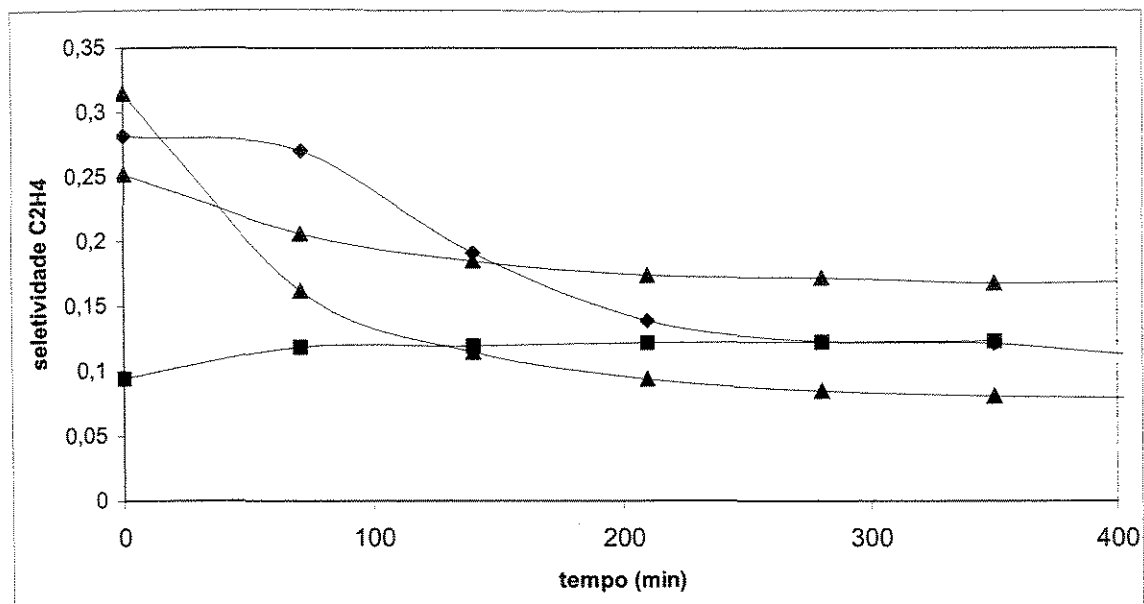


Figura 67 – Efeito do teor de lítio suportado no sólido 0 Si/Mg na seletividade em C_2H_4 na temperatura de 1070 K com os seguintes teores de lítio: 0 Li (■); 0,25 Li (●); 0,5 Li (▲) e 1 Li (◆)

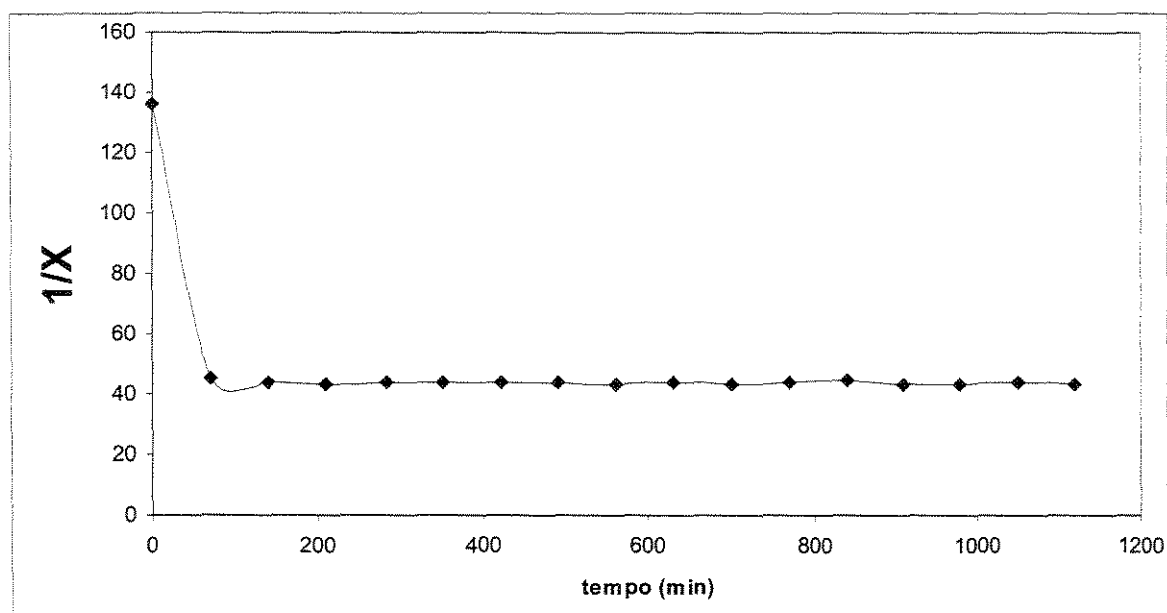


Figura 68 – Modelo de desativação de segunda ordem para o catalisador 1 Li 1 Si/Mg

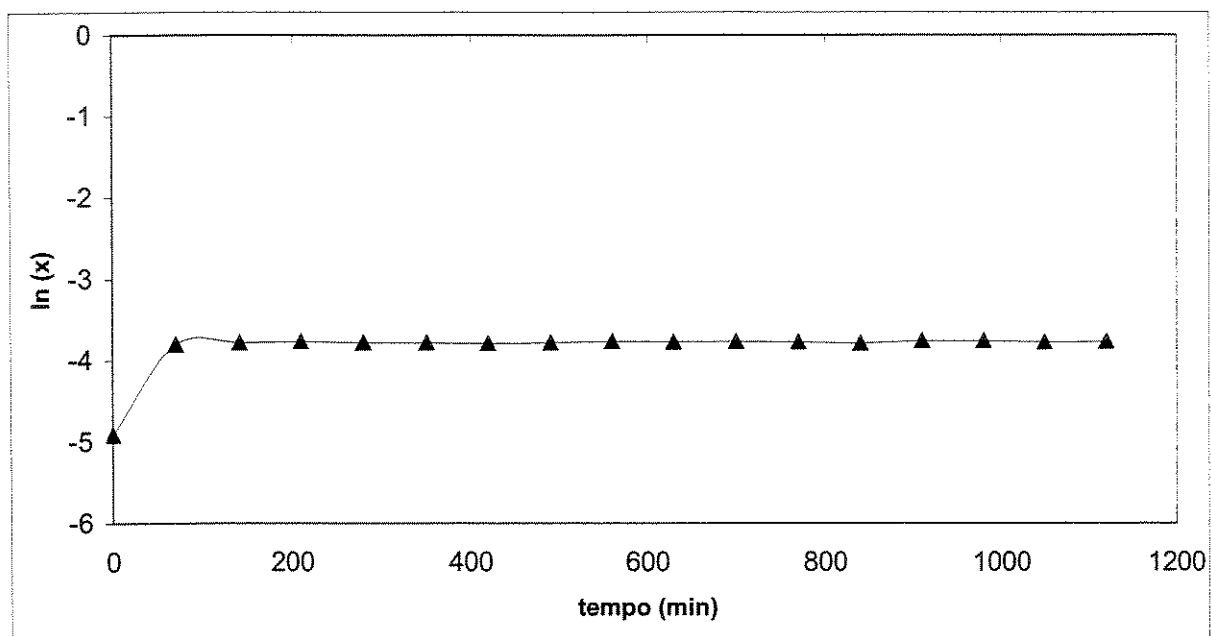


Figura 69 – Modelo de desativação de primeira ordem para o catalisador 1 Li 1 Si/Mg

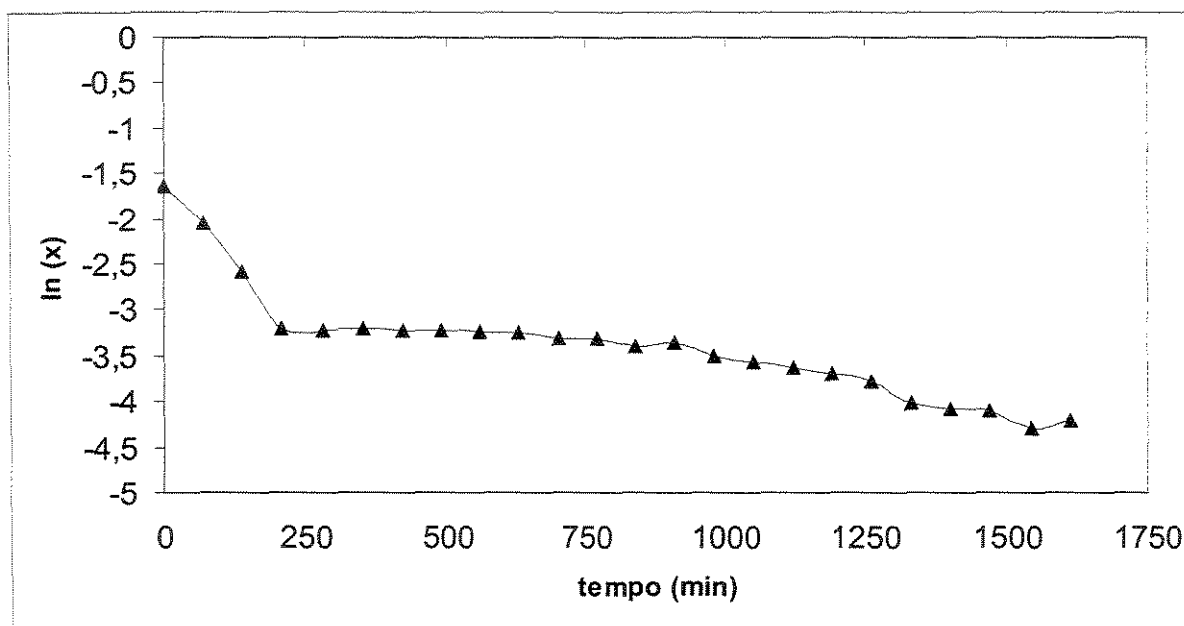


Figura 70 – Modelo de desativação de primeira ordem para o catalisador 1 Li 0 Si/Mg

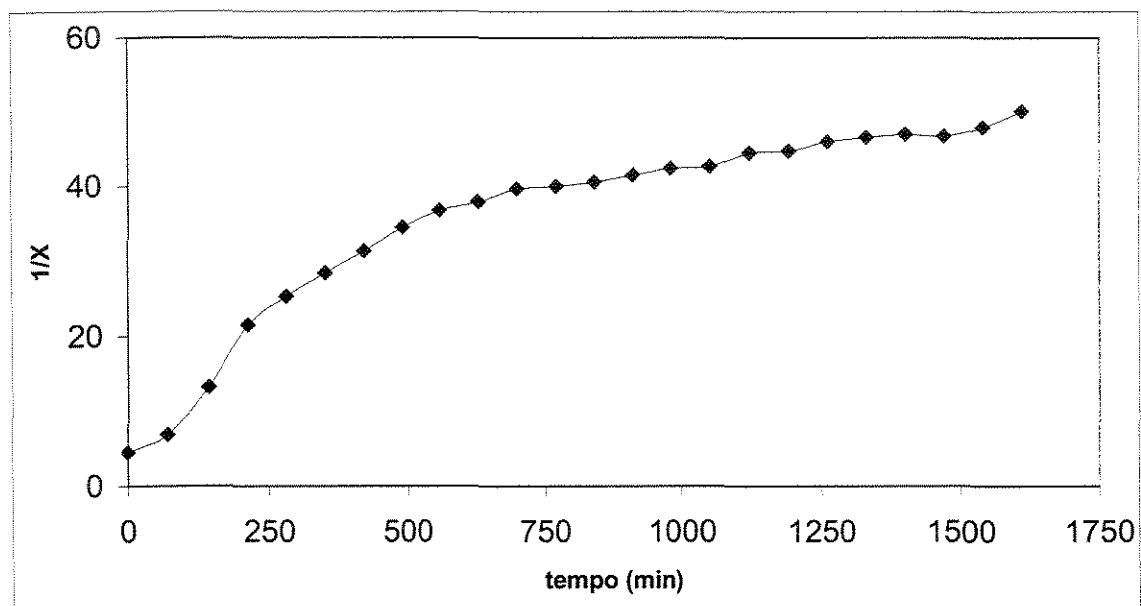


Figura 71 – Modelo de desativação de segunda ordem para o catalisador 1 Li 0 Si/Mg

As Figuras 72 e 73 apresentam as curvas de desativação segundo modelos de segunda e primeira ordem, para uma mesma quantidade de lítio suportada nos precursores com diferentes razões Si/Mg. Para o catalisador suportado no sólido 0Si/Mg, observam-se as duas regiões distintas, com duas constantes de decaimento bem distintas. Para o sólido 1Li 1Si/Mg observa-se uma reta, com pequeno coeficiente angular, e com isso, pequena constante de decaimento k_d . Para os sólidos com razões intermediárias Si/Mg (0,0625; 0,125; 0,25) observa-se uma região inicial de desativação, e a partir de determinado momento, outra reta com pequeno coeficiente angular, mostrando uma pequena constante de decaimento.

As Figuras 74 e 75 apresentam as curvas de desativação conforme os modelos de segunda e primeira ordem, com diferentes teores de lítio suportados no precursor com razão 0Si/Mg. Os valores das constantes de decaimento calculados pelos dois modelos estão apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Tanto nos modelos de primeira como de segunda ordem, para as quantidades de lítio apresentadas, observam-se comportamentos distintos: para o sólido sem lítio, a constante de decaimento é duas ordens de grandeza do que nos sólidos contendo lítio e desta forma, o material praticamente não sofre desativação. Para o sólido 0,125Li 0Si/Mg, foi possível calcular uma constante de decaimento k_d (apresentada nas Tabelas 8 e 9). Para o sólido 0,25Li 0Si/Mg observam-se duas regiões distintas com duas retas, como já havia sido verificada para o sólido 1Li 0Si/Mg. Separaram-se os dados em duas regiões, determinando-se as retas que melhor ajustam-se a estes conjuntos de dados, com coeficientes e números de pontos apresentados nas Tabelas 8 e 9. O coeficiente angular da segunda parte desta curva apresenta um coeficiente angular da mesma ordem de grandeza ao apresentado pelo sólido 0,25Li 0Si/Mg. Portanto estes sólidos com maior quantidade de lítio apresentam duas etapas de desativação, uma inicial e mais rápida e uma segunda etapa mais lenta e gradual, em função do suporte (conforme verificado nas Figuras 72 e 73) e em função do teor de lítio (Figuras 74 e 75).

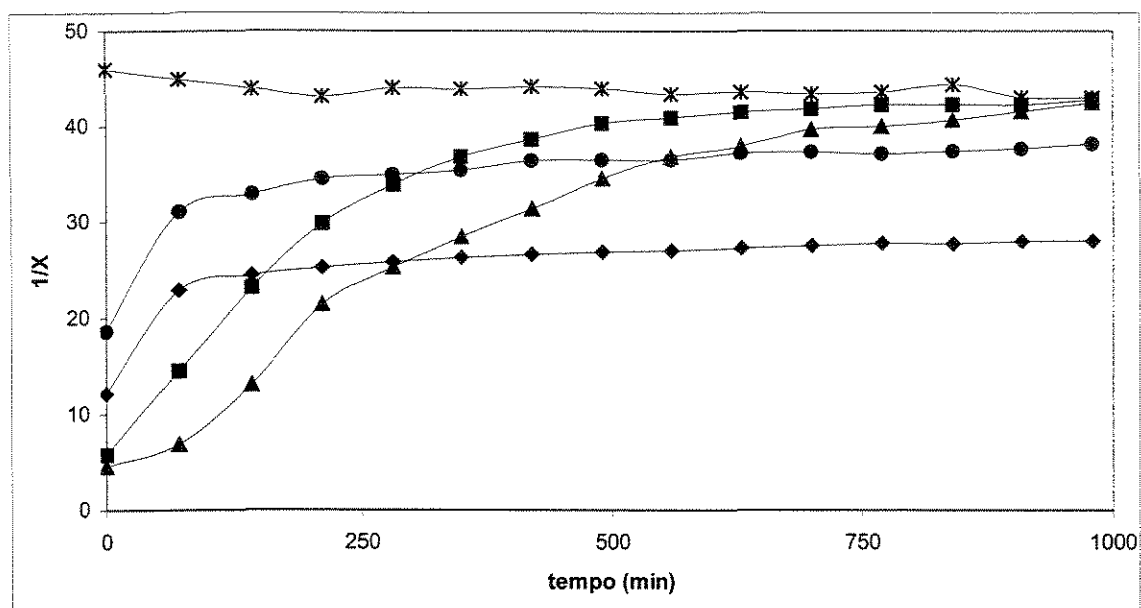


Figura 72 – Desativação de segunda ordem para os catalisadores com 1 Li suportados nos sólidos com razão Si/Mg: 0 (▲); 0,0625 (●); 0,125 (◆); 0,25 (■) e 1 (*)

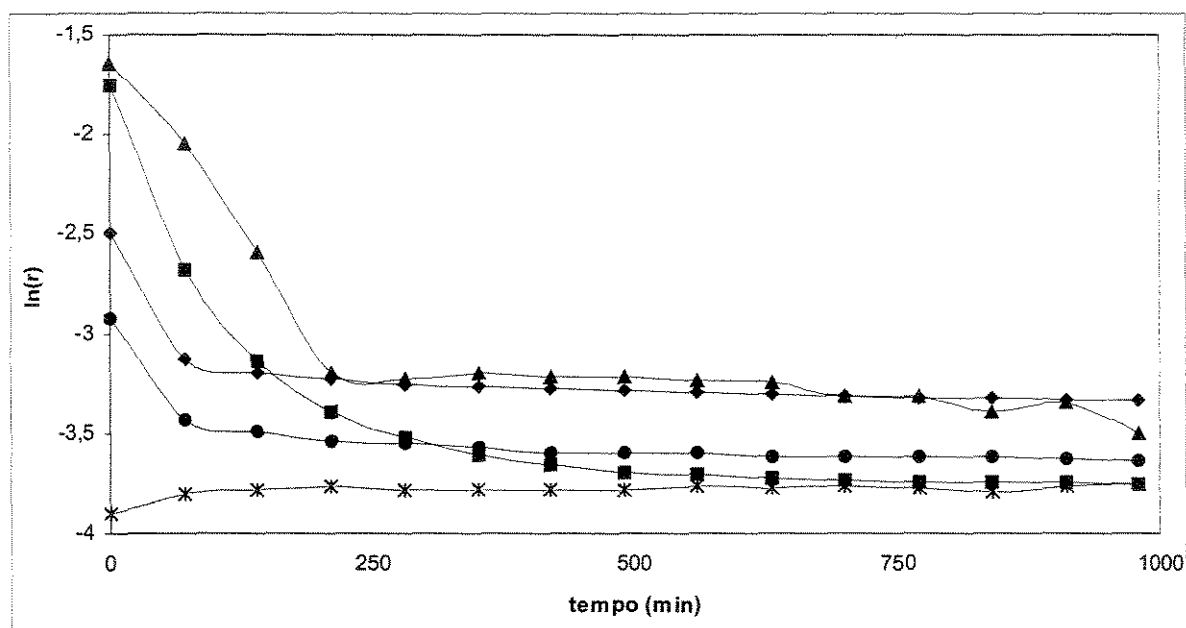


Figura 73 – Desativação de primeira ordem para os catalisadores com 1 Li suportados nos sólidos com razão Si/Mg: 0 (▲); 0,0625 (●); 0,125 (◆); 0,25 (■) e 1(*)

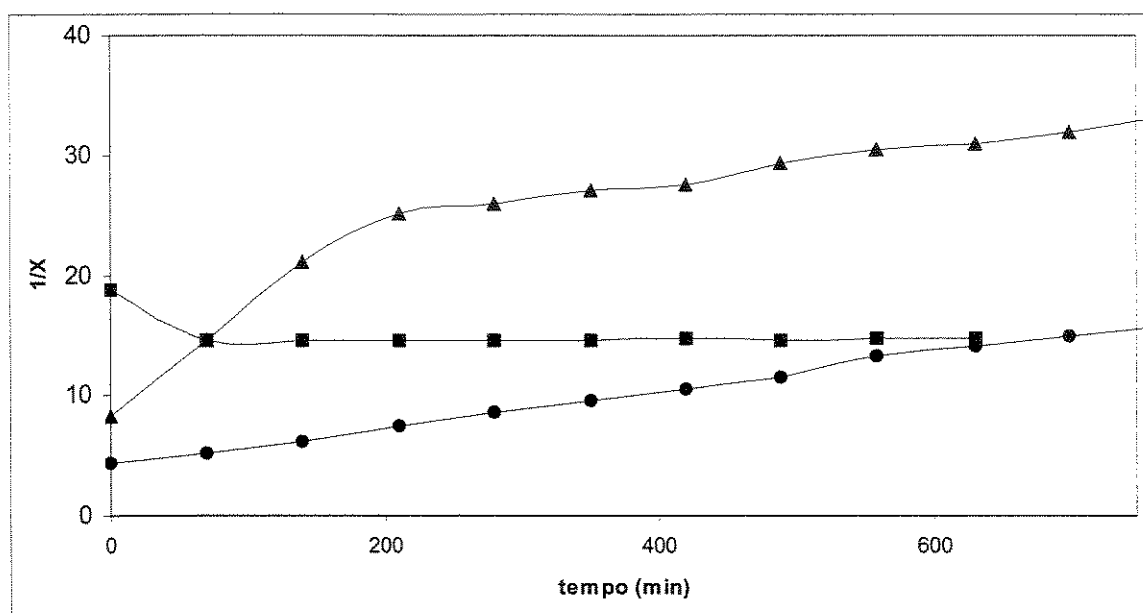


Figura 74— Desativação de segunda ordem para catalisadores suportados em 0Si/Mg com 0 Li (■), 0,25 Li (●) e 0,5 Li (▲)

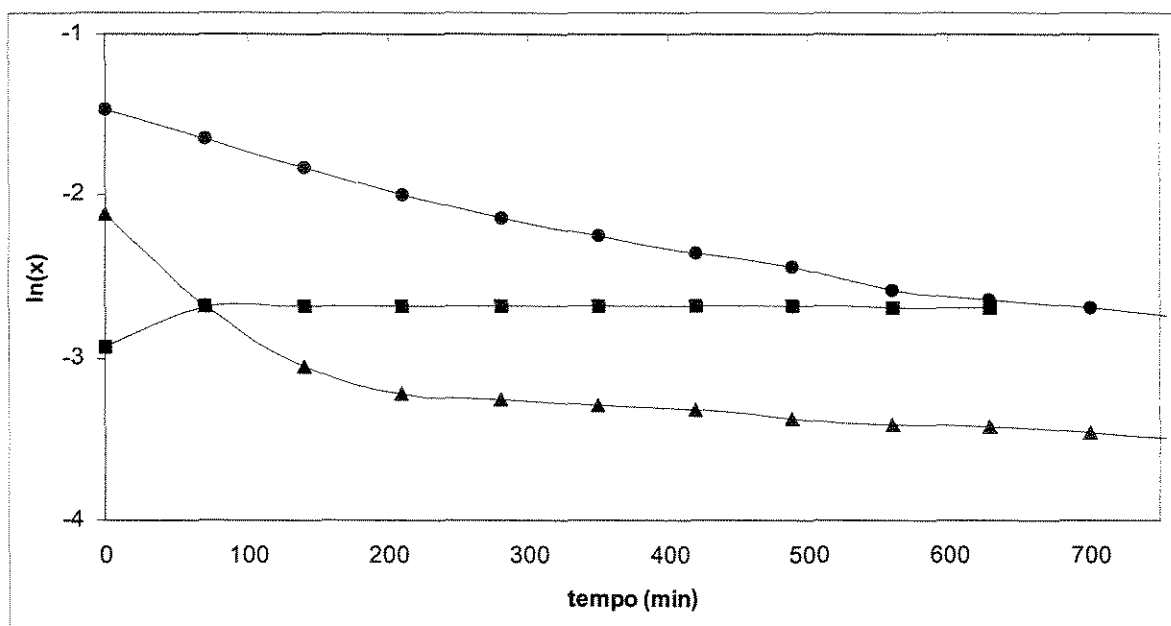


Figura 75– Desativação de primeira ordem para catalisadores suportados em 0Si/Mg com 0 Li (■), 0,25 Li (●) e 0,5 Li (▲)

Tabela 8 – Constantes de decaimento – Modelo de 1º Ordem

Catalisador	K_d (min^{-1})
0Li 0Si/Mg	$1,50 \times 10^{-5}$
0,25Li 0Si/Mg	$1,66 \times 10^{-3}$
0,5Si 0Si/Mg	$6,67 \times 10^{-3}$ (3 pontos iniciais) $4,63 \times 10^{-4}$ (demais pontos)
1 Li 0Si/Mg	$7,46 \times 10^{-3}$ (4 pontos iniciais) $7,85 \times 10^{-4}$ (demais pontos)

Tentou-se realizar a linearização, construindo-se um gráfico de $\ln(r)$ vs. $1/T$. Esperava-se encontrar uma reta, que com seu coeficiente angular, nos possibilitaria calcular a energia de ativação da reação química. Entretanto, tal reta não foi encontrada, o que nos permite concluir que em cada temperatura está prevalecendo uma etapa determinante da reação. Resultados experimentais de Shi e Lunsford (1994) confirmam que em diferentes temperaturas, as etapas apresentam maior ou menor relevância.

Tabela 9– Constantes de decaimento – Modelo de 2º Ordem

Catalisador	K_d ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)
0Li 0Si/Mg	$2,41 \times 10^{-6}$
0,25Li 0Si/Mg	$1,12 \times 10^{-3}$
0,5Si 0Si/Mg	$3,14 \times 10^{-3}$ (3 pontos iniciais) $5,13 \times 10^{-4}$ (demais pontos)
1 Li 0Si/Mg	$3,36 \times 10^{-3}$ (7 pontos iniciais) $5,40 \times 10^{-4}$ (demais pontos)

4.4.3 Graus de avanço (ξ_i)

Pelo mecanismo proposto na literatura, têm-se 5 reações possíveis:



As cinco reações estequiométricas acima podem ser agrupadas segundo o esquema apresentado na Figura 76.

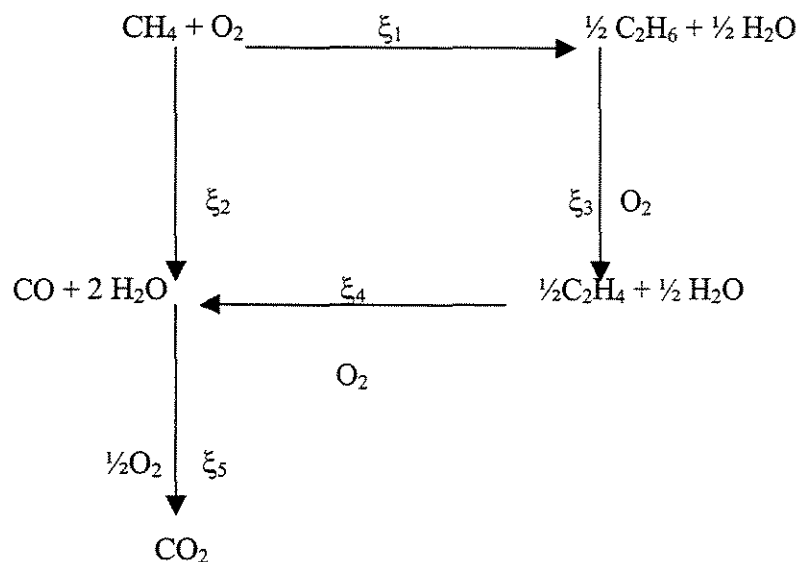


Figura 76 – Possível esquema reacional para a reação de OCM

Pode-se definir para cada das equações acima, um grau de avanço, chamados de ξ_1 , ξ_2 e assim sucessivamente. Por exemplo, para a equação 33, num determinado momento da reação, as quantidades de cada componente são dadas por:

$$n_{CH_4} = n_{CH_4}^0 - \xi_1 \quad n_{O_2} = n_{O_2}^0 - \frac{1}{4}\xi_1 \quad n_{C_2H_6} = \frac{1}{2}\xi_1 \quad n_{H_2O} = \frac{1}{2}\xi_1$$

O mesmo procedimento deve ser realizado para as demais equações, onde n_i representa o número de mols do componente i num tempo t , n_i^0 representa a quantidade do componente i antes do leito catalítico, medido à temperatura ambiente e aplicável somente aos reagentes. ξ_j representa o grau de avanço da j -ésima reação.

O balanço de massa para cada componente é:

$$\begin{aligned} n_{CH_4} &= n_{CH_4}^0 - \xi_1 - \xi_2 \\ n_{CO} &= \xi_2 + \xi_4 - \xi_5 \\ n_{O_2} &= n_{O_2}^0 - \frac{1}{4}\xi_1 - \frac{3}{2}\xi_2 - \frac{1}{4}\xi_3 - \xi_4 - \frac{1}{2}\xi_5 \\ n_{C_2H_6} &= \frac{1}{2}\xi_1 - \frac{1}{2}\xi_3 \\ n_{C_2H_4} &= \frac{1}{2}\xi_3 - \frac{1}{2}\xi_4 \\ n_{CO_2} &= \xi_5 \\ n_{H_2O} &= \frac{1}{2}\xi_1 + 2\xi_2 + \frac{1}{2}\xi_3 + \xi_4 \end{aligned} \quad (38)$$

Qualquer que seja a disposição das equações, o valor do determinante é igual a zero. Isso ocorre, pois há uma limitação no número de reações estequiométricas independentes que se pode escrever a partir de um determinado número de espécies e elementos químicos. O número de equações necessárias para descrever o processo é dado pela diferença entre o número de espécies químicas presentes no sistema (7) e o número de átomos presentes (3) (Denbigh,1981). Com o sistema proposto, haviam cinco reações estequiométricas, não foi possível resolver o sistema de equações lineares.

Assim sendo, são necessárias quatro equações para descrever o sistema. Uma alternativa é agrupar duas reações em uma única. No presente trabalho, foram agrupadas as

reações que resultam na formação dos compostos C_2H_6 e C_2H_4 . Assim, a nova “reação” é dada por:



Para a qual teremos um ξ_6 , onde está se agrupando C_2H_6 e C_2H_4 em um “único” componente C_2H_x , com $4 < x < 6$.

A outra reação alternativa seria a seguinte expressão,



para a qual teremos um ξ_7 .

O novo balanço de massa é dado por:

$$\begin{aligned} n_{CH_4} &= n_{CH_4}^0 - \xi_6 \\ n_{CO} &= \xi_2 + \xi_7 - \xi_5 \\ n_{C_2H_x} &= \frac{1}{2} \xi_6 - \frac{1}{2} \xi_7 \\ n_{CO_2} &= \xi_5 \end{aligned} \quad (41)$$

que rearranjando torna-se:

$$\begin{aligned} \xi_6 &= n_{CH_4}^0 X_{CH_4} \\ \xi_2 + \xi_7 - \xi_5 &= n_{CO} \\ \xi_6 - \xi_7 &= 2n_{C_2H_x} \\ \xi_5 &= n_{CO_2} \end{aligned} \quad (42)$$

A matriz dos coeficientes é então:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (43)$$

cujo determinante é diferente de zero (igual a 1), tornando possível resolver o sistema, com uma solução única, e saber quais os valores dos ξ_i (graus de avanço).

O vetor solução apresenta os seguintes valores:

$$\begin{vmatrix} n_{CH_4}^0 X_{CH_4} \\ 2n_{C_xH_y} \\ n_{CO} \\ n_{CO_2} \end{vmatrix} \quad (44)$$

Temos portanto, o seguinte sistema de equações lineares:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \xi_2 \\ \xi_5 \\ \xi_6 \\ \xi_7 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} n_{CH_4}^0 X_{CH_4} \\ 2n_{C_xH_y} \\ n_{CO} \\ n_{CO_2} \end{vmatrix} \quad (45)$$

Os dados experimentais para o catalisador 0,5Li 0Si/Mg assim que o sistema atingiu 1070 K:

$$X_{CH_4} = 0,125$$

$$n_{CH_4}^0 = 1,05 \times 10^{-5} \text{ (alimentação de } CH_4 \text{ na temperatura ambiente)}$$

$$n_{O_2}^0 = 3,01 \times 10^{-6} \text{ (alimentação de } O_2 \text{ na temperatura ambiente)}$$

$$n_{CO} = 2,72 \times 10^{-7}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 1,2 \times 10^{-7}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2,16 \times 10^{-7}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2,2 \times 10^{-7}$$

$$n_{\text{O}_2} = 1,87 \times 10^{-6}$$

$$n_{\text{N}_2} = 2,75 \times 10^{-5}$$

$$n_{\text{CH}_4} = 9,2 \times 10^{-6}$$

Com os valores acima, resolvendo o sistema linear, chega-se aos seguintes valores de grau de avanço:

$$\xi_2 = 2,2 \times 10^{-9}$$

$$\xi_5 = 1,2 \times 10^{-7}$$

$$\xi_6 = 1,32 \times 10^{-6}$$

$$\xi_7 = 3,90 \times 10^{-7}$$

É necessário montar outro sistema para encontrar os valores de ξ_1 , ξ_3 e ξ_4 . Para isso é preciso resolver uma equação para x e uma para o número total de mols de C_2 . O valor x é o número médio de átomos de hidrogênio nas moléculas de C_2H_6 e C_2H_4 .

$$x = 4 + 2 \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6}}{n_{\text{C}_2\text{H}_6} + n_{\text{C}_2\text{H}_4}} \quad (46)$$

um valor que pode ser obtido a partir dos resultados experimentais

Fazendo um balanço de massa de átomos de hidrogênio, i.e.,

$$x = \frac{6\left(\frac{\xi_1}{2} - \frac{\xi_3}{2}\right) + 4\left(\frac{\xi_3}{2} - \frac{\xi_4}{2}\right)}{\frac{\xi_1}{2} - \frac{\xi_4}{2}} = \frac{6\xi_1 - 2\xi_3 - 4\xi_4}{\xi_1 - \xi_4} \quad (47)$$

Desenvolvendo a expressão, pode-se chegar a:

$$(6 - x)\xi_1 - 2\xi_3 + (x - 4)\xi_4 = 0 \quad (48)$$

O balanço de mols total é dado por:

$$\xi_1 - \xi_4 = \xi_6 - \xi_7 = 2n_{C_2H_x} = 2(n_{C_2H_4} + n_{C_2H_6}) \quad (49)$$

O balanço para oxigênio é dado por:

$$n_{O_2} = n_{O_2}^0 - \left(1 - \frac{x}{8}\right)\xi_6 - \left(\frac{1}{2} + \frac{x}{8}\right)\xi_7 - \frac{3}{2}\xi_2 - \xi_5 \quad (50)$$

e o balanço para água é dado por

$$n_{H_2O} = 2\xi_2 + \left(2 - \frac{x}{4}\right)\xi_6 + \frac{x}{4}\xi_7 + \xi_5 \quad (51)$$

A expressão (51) está em função apenas de valores dos graus de avanço ξ_j já determinados. No entanto, com estes valores na expressão (51), é possível calcular a quantidade de água formada na reação, que experimentalmente não se tinha como medir.

Tem-se então um sistema com 3 equações e 3 incógnitas (ξ_1 , ξ_3 , ξ_4). O sistema fica assim constituído:

$$\begin{vmatrix} 6-x & -2 & x-4 \\ 1/4 & 1/4 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \xi_1 \\ \xi_3 \\ \xi_4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ n_{O_2}^0 - n_{O_2} - \frac{3}{2}\xi_2 - \frac{1}{5}\xi_5 \\ 2(n_{C_2H_6} + n_{C_2H_4}) \end{vmatrix} \quad (52)$$

Com os valores obtidos no sistema anterior e os dados experimentais para o mesmo catalisador, os seguintes valores foram obtidos:

$$\xi_1 = 4,0 \times 10^{-6}$$

$$\xi_3 = 3,5 \times 10^{-6}$$

$$\xi_4 = 3,1 \times 10^{-6}$$

Desta forma, os graus de avanço das reações são iguais a:

$$\xi_1 = 4,0 \times 10^{-6}$$

$$\xi_2 = 2,2 \times 10^{-9}$$

$$\xi_3 = 3,5 \times 10^{-6}$$

$$\xi_4 = 3,1 \times 10^{-6}$$

$$\xi_5 = 1,2 \times 10^{-7}$$

$$\xi_6 = 1,3 \times 10^{-6}$$

$$\xi_7 = 3,9 \times 10^{-7}$$

Com esses valores, é possível afirmar que sobre este catalisador, as reações 1, 3 e 4 ocorrem preferencialmente, em relação às demais rotas de reação. A conversão direta de CH_4 a CO (reação 2) é uma rota não favorecida. Isto também é confirmado por Shi e Lunsford, 1984.

Este mesmo procedimento de cálculo foi desenvolvido para os demais catalisadores e em outras condições de reação. Para este mesmo catalisador 0,5Li 0Si/Mg avaliou-se o comportamento dos graus de avanço em função da temperatura de reação. Os resultados estão apresentados na Figura 77. As etapas 3, 6 e 1 mostraram-se as mais significativas nesta ordem. A etapa 1, que consiste da formação de etano a partir do metano, já estava

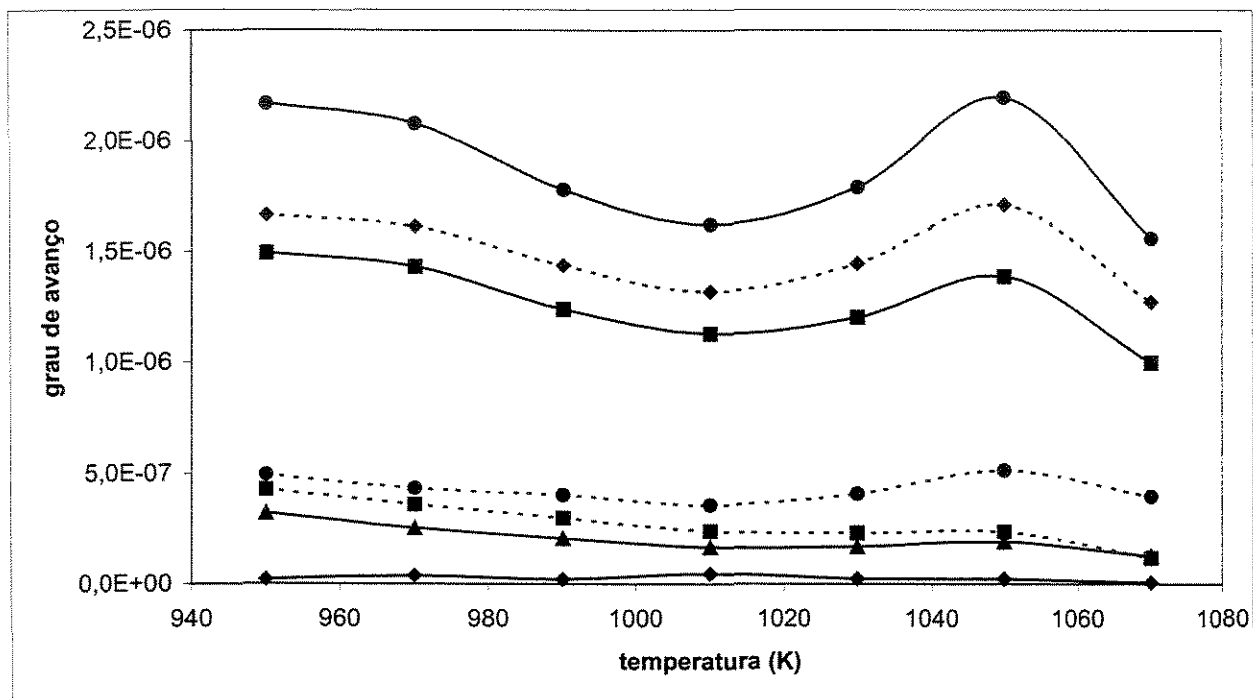


Figura 77 - Graus de avanço para o catalisador 0,5 Li 0Si/Mg em função da temperatura de reação: ξ_1 (■), ξ_2 (◆), ξ_3 (●), ξ_4 (▲), ξ_5 (□), ξ_6 (◇), ξ_7 (○)

bem estabelecida como a etapa inicial da sequência de reações. A etapa de formação do CO a partir de CH_4 pode ser descartada, sendo o CO principalmente proveniente do C_2H_4 . C_2H_6 pode ser proveniente tanto da etapa 1, quanto da etapa 6, já que a etapa 6 diz respeito à formação de C_2H_4 e C_2H_6 . C_2H_4 pode ser proveniente tanto da etapa 3, quanto da etapa 6. Os ξ_i apresentaram um máximo na temperatura de 1050 K, temperatura na qual a conversão de CH_4 é máxima. As etapas 4 e 5 diminuem com o aumento da temperatura de reação a a etapa 2 apresenta um máximo na temperatura de 1010 K. Essas variações dos graus de avanço em função da temperatura também foram encontrados por Nelson e Cant, 1996, que afirmam que em cada temperatura uma reação prevalece sobre outra.

A Figura 78 apresenta o comportamento dos graus de avanço em função do tempo, na temperatura de reação de 1070 K. Os valores apresentam-se uma diminuição praticamente linear em função do tempo e os graus de avanço das reações 2, 4, 5, 7 estabilizaram-se. Os perfis de graus de avanço acompanham os perfis de conversão. O comportamento dos graus de avanço em função da conversão de CH_4 estão apresentados nas Figuras 79 e 80, mostrando uma relação linear entre os graus de avanço e a conversão de CH_4 .

Desenvolvimento similar foi realizado para o catalisador 1 Li 0Si/Mg. Os perfis de grau de avanço em função do tempo foram similares.

A Tabela 10 apresenta uma razão entre os graus de avanço para os catalisadores 1Li 0Si/Mg e 0,5 Li 0Si/Mg, em função do tempo de reação a 1070 K. Para tempo de reação menores, o catalisador 1Li 0Si/Mg apresentou maiores valores de ξ_i . No entanto, com o passar do tempo o catalisador com menor teor de lítio apresentou maiores ξ_i . Conclui-se portanto que o catalisador deve apresentar uma quantidade intermediária de lítio, uma vez que catalisadores com maior quantidade de lítio apresentaram maiores graus de avanço no início da reação, mas apresentam desativação com maior intensidade.

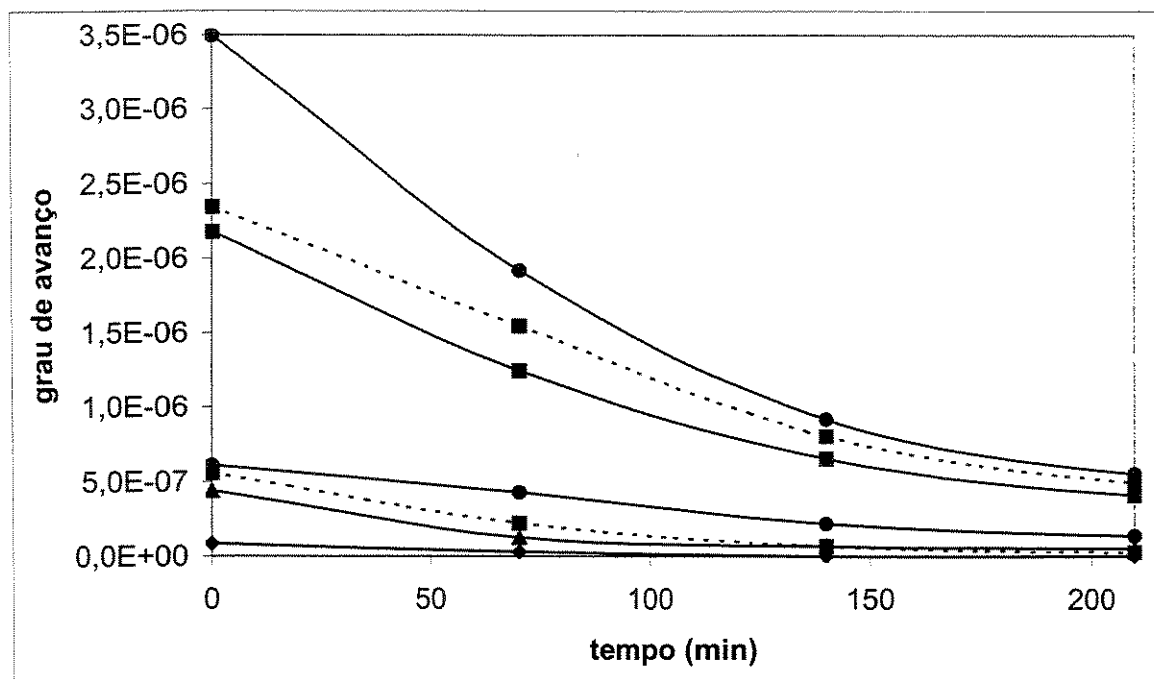


Figura 78 - Graus de avanço para o catalisador 1 Li 0Si/Mg em função do tempo a 1070 K:
 ξ_1 (■), ξ_2 (◆), ξ_3 (●), ξ_4 (▲), ξ_5 (□), ξ_6 (◇), ξ_7 (○)

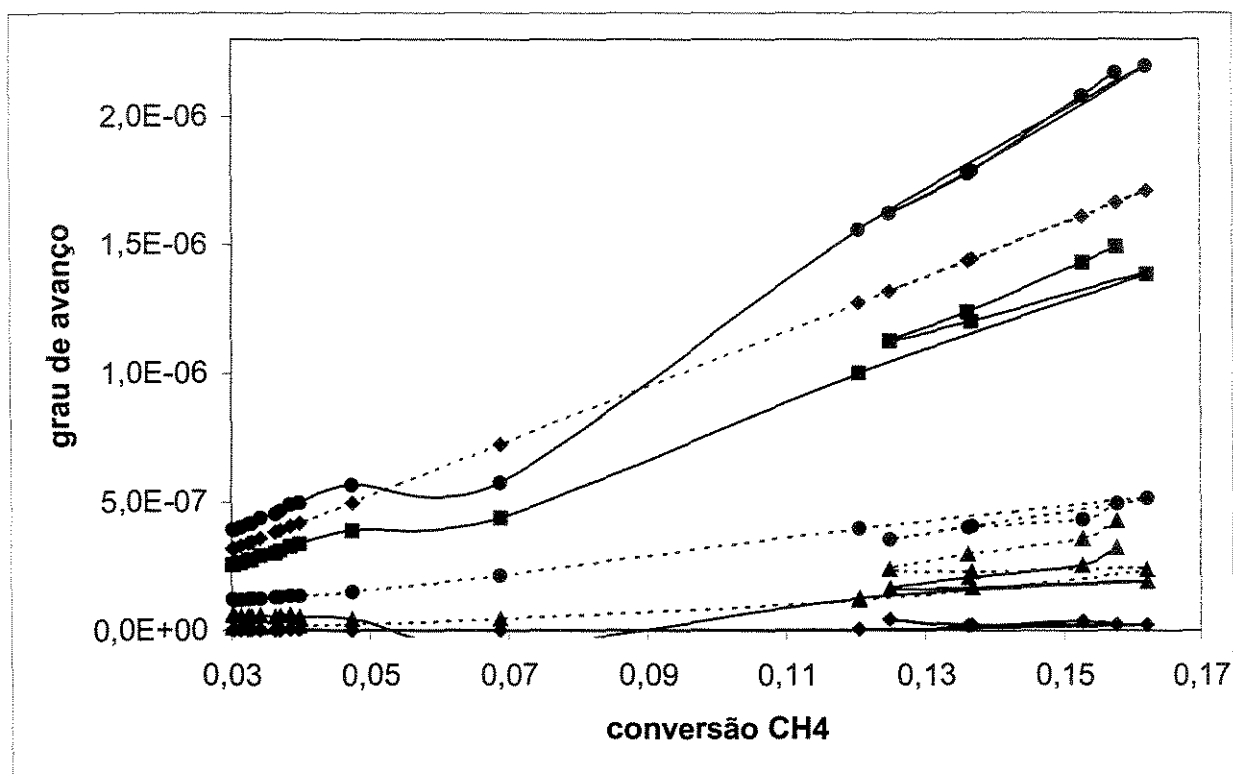


Figura 79 - Graus de avanço em função da conversão de CH₄ para o catalisador 0,5 Li 0Si/Mg a 1070 K: ξ_1 (■), ξ_2 (◆), ξ_3 (●), ξ_4 (▲), ξ_5 (--■--), ξ_6 (--◆--), ξ_7 (--●--)

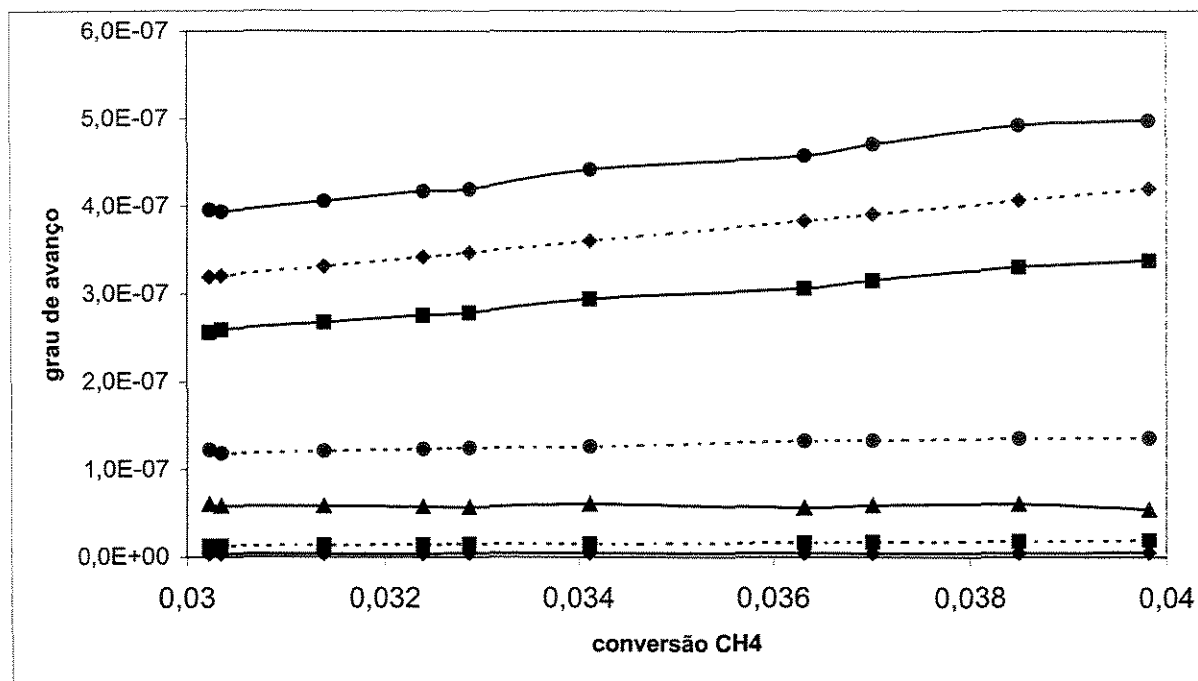


Figura 80 - graus de avanço em função da conversão de CH_4 para o catalisador 0,5 Li 0Si/Mg a 1070 K: ξ_1 (■), ξ_2 (◆), ξ_3 (●), ξ_4 (▲), ξ_5 (--■--), ξ_6 (--◆--), ξ_7 (--○--)

Tabela 10 – Razão entre os graus de avanço para os catalisadores 1Li e 0,5 Li suportados em 0Si/Mg

Tempo (min)	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5	ξ_6	ξ_7
0	2,18	16,14	2,24	3,49	4,68	1,85	1,53
70	2,86	2,14	3,33	1,85	4,85	2,12	1,99
140	1,66	0,24	1,60	1,41	2,70	1,61	1,41
210	1,21	0,64	1,11	0,99	1,61	1,18	1,00
280	1,08	0,61	0,98	1,00	1,30	1,03	0,89
350	1,03	0,46	0,94	1,07	1,13	0,96	0,84
420	0,99	0,66	0,92	1,25	1,02	0,88	0,80
490	0,97	0,83	0,91	1,27	0,93	0,86	0,79
560	0,96	0,82	0,91	1,31	0,85	0,83	0,76

A análise dos graus de avanço para o catalisador 1Li 1Si/Mg também foi realizada. Os graus de avanço atingiram um valor máximo com 70 minutos de reação e a partir daí manteve-se praticamente constantes, em função do tempo de reação (Figura 81). Novamente as reações 3, 6 e 1 apresentaram maior grau de avanço.

Para poder comparar os diferentes suportes, tomou-se a razão entre os ξ_i dos catalisadores 1Li 0Si/Mg e 1 Li 1Si/Mg, com os resultados apresentados na Tabela 11. Para o início da reação, o catalisador 1Li 0Si/Mg apresenta maiores valores de ξ_i . Com o passar do tempo, os graus de avanço se equiparam e posteriormente tornam-se maiores os ξ_i do catalisador 1Li 1Si/Mg. Independentemente do tempo de reação, as reações apresentam comportamento similar, exceto para a reação 5, que mostrou-se bastante dependente da origem do suporte, sendo que o suporte 0Si/Mg apresenta propriedades básicas, ao passo que o suporte 1Si/Mg apresenta características ácido-básicas. Já a reação 2, embora em todos os momentos, para todos os catalisadores apresentou uma ordem de grandeza sempre inferior às demais reações, o suporte 1Si/Mg favoreceu esta reação em relação ao suporte 0Si/Mg.

Desta forma, os resultados indicam que maiores valores de conversão de CH_4 são obtidos para o suporte 0Si/Mg assim que o reator atinge 1070 K. No entanto para este catalisador, a desativação é muito mais pronunciada. Os catalisadores suportados em óxidos

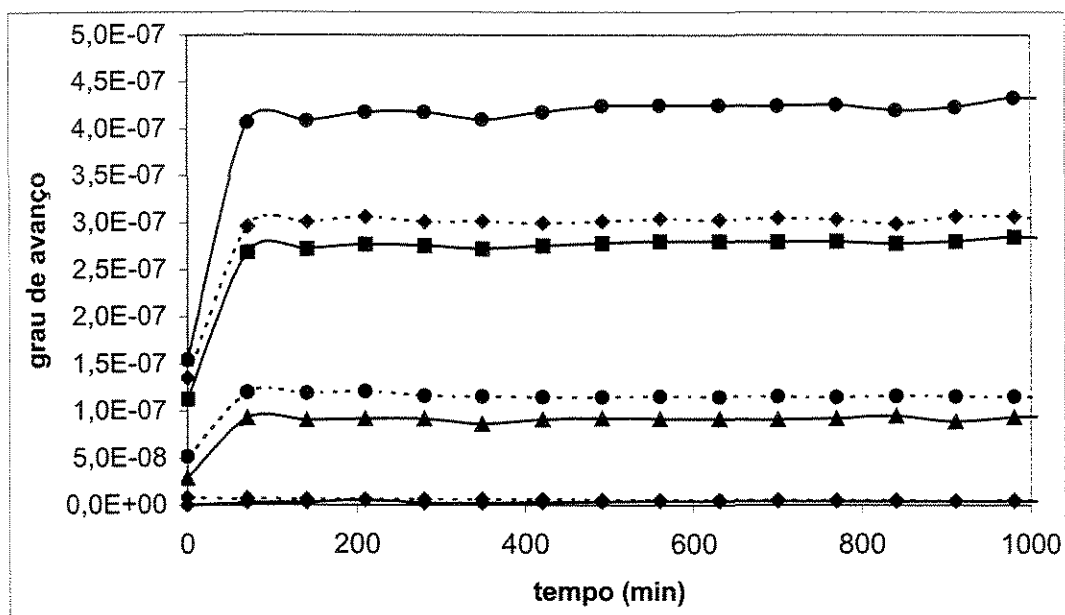


Figura 81 - Graus de avanço para o catalisador 1 Li 1Si/Mg em função do tempo:
 ξ_1 (■), ξ_2 (◆), ξ_3 (●), ξ_4 (▲), ξ_5 (---■---), ξ_6 (---◆---), ξ_7 (---●---)

mistos de MgO-SiO₂ apresentaram menor conversão inicial, no entanto estes catalisadores sofrem uma desativação bem mais branda em função do tempo.

Quanto ao teor de lítio, o catalisador com menor teor de lítio (0,5Li 0Si/Mg) apresentou maiores graus de avanço para maiores tempos de reação.

Tabela 11– Razão entre os graus de avanço para os catalisadores 1Li 0Si/Mg e 1Li 1Si/Mg

Tempo (min)	ξ ₁	ξ ₂	ξ ₃	ξ ₄	ξ ₅	ξ ₆	ξ ₇
0	19,35	1003,0	22,66	15,40	70,36	17,30	11,77
70	4,638	11,11	4,72	1,38	35,10	5,22	3,59
140	2,41	0,30	2,24	0,73	10,75	2,67	1,81
210	1,49	0,59	1,32	0,58	5,06	1,61	1,13
280	1,30	0,01	1,16	0,65	3,74	1,39	1,04
350	1,19	1,27	1,08	0,724	3,12	1,24	0,96
420	1,10	1,12	1,00	0,77	2,79	1,13	0,91
490	1,02	1,18	0,94	0,83	2,75	1,02	0,86
560	0,96	0,92	0,89	0,81	2,21	0,94	0,81
630	0,94	0,93	0,88	0,84	2,21	0,92	0,81
700	0,91	0,74	0,86	0,86	2,09	0,88	0,78
770	0,90	0,80	0,84	0,82	2,00	0,87	0,77
840	0,89	0,58	0,84	0,80	2,14	0,87	0,76
910	0,88	0,72	0,84	0,89	2,10	0,83	0,75
980	0,85	0,45	0,80	0,83	1,89	0,81	0,74
1050	0,85	0,29	0,80	0,81	1,89	0,82	0,74
1120	0,85	0,22	0,81	0,90	1,84	0,78	0,70

4.5 Análises de Espectrometria de emissão ótica

Os teores de lítio (% Li) das amostras, medidos por espectroscopia de emissão ótica, estão apresentados na Tabela 12, onde a identificação da amostra é realizada em função da razão Si/Mg e da temperatura de calcinação da amostra (em K). Por exemplo, a amostra 0-300 indica que razão é 0Si/Mg e a amostra foi calcinada a 300 K. Uma das amostras foi preparada nas condições de reação e identificada como DR (0Si/Mg –1070 – DR).

Observa-se que o aumento de temperatura de calcinação pouco afetou o teor de lítio da amostra quando calcinado em ar dinâmico. No entanto, em condições reacionais,

observa-se uma diminuição significativa do teor de lítio após o tratamento por 2 h nas condições reacionais, atribuído ao fato do lítio ter se volatilizado.

Tabela 12 – Teor de Lítio (%) das amostras

Amostra	Teor de Li (%)
0 – 300	$1,52 \pm 0,05$
0,25 - 300	$1,53 \pm 0,06$
0- 970	$2,78 \pm 0,02$
0,25 - 970	$2,05 \pm 0,12$
0 - 1070	$2,60 \pm 0,06$
0,25 – 1070	$2,04 \pm 0,07$
0 - 1170	$2,58 \pm 0,05$
0-1070 - DR	$1,59 \pm 0,09$

O teor de lítio da amostra nas condições de reação permite concluir que a temperatura nas condições reacionais está no mínimo 200 K acima da temperatura de reação medida, já que com 100 K acima da temperatura de reação medida (2,58% de Li), o teor de lítio não diminuiu tanto quanto na amostra medida nas condições reacionais (1,59% de Li).

As amostras na temperatura ambiente apresentaram praticamente o teor de Li, conforme esperado, mostrando que a técnica de preparação foi adequada.

No entanto, com a calcinação, as amostras suportadas no sólido sem sílica (0Si/Mg) apresentaram maior teor de lítio do que as amostras suportadas nos óxidos mistos (0,25Si/Mg). Isto é atribuído ao fato que as amostras ao sofrerem a etapa de calcinação, o Mg(OH)_2 se transforma em MgO , conforme já discutido, numa temperatura acima de 670 K, liberando água. Com a evaporação da água, há uma diminuição na massa do sólido presente e portanto, o teor de lítio na amostra aumenta, já que a quantidade de lítio permanece a mesma. Para o sólido 0,25-970, a quantidade de Mg(OH)_2 é menor do que a amostra 0-970 e portanto a variação no teor de lítio foi menor, em relação a amostra na

temperatura ambiente 0,25-300 (de 1,53 para 2,05% Li), ao passo que para 0-970 foi de 2,78 para 1,52% Li.

4.6 Medida da área superficial com Criptônio

Para um teor fixo de lítio (as mesmas amostras em que foram realizadas as análises de espectrofotometria) foram medidas as áreas superficiais dos sólidos.

As amostras calcinadas em temperaturas elevadas devem apresentar uma baixa área superficial, conforme já discutido em etapas anteriores. Espera-se também que o material tratado nas condições de reação apresente uma baixa área superficial (menor que $5,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Os resultados da área superficial das amostras estão apresentados na Tabela 13, onde são identificados a razão Si/Mg (0 significa que o precursor é constituído somente de Mg e 0,25 é a razão nominal entre Si e Mg). Amostras analisadas foram calcinadas em ar dinâmico por 2 h na temperatura de calcinação, a exceção da amostra 4, que sofreu tratamento nas condições de reação (mistura de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$) por 2 h a 1070 K. Algumas amostras pelo fato de terem apresentado alta área superficial, experimentalmente resolveu-se analisá-las com N_2 , ao passo que amostras com baixa área superficial foram analisadas com Kr. Algumas amostras tiveram a área superficial medida com os dois gases separadamente (amostras 2 e 6).

Tabela 13 – Área Superficial BET dos sólidos

Amostra	Gás de análise	Temperatura (K)	Razão Si/Mg	Área superficial (m^2g^{-1})
1	N_2	1070	0,25	42,3
2	N_2	1070	0	4,5
	Kr			6,9
3	Kr	1270	0	2,7
4	Kr	1070 (DR)	0	1,8
5	N_2	970	0,25	98,3
6	N_2	970	0	13,3
	Kr			20,0

Para um mesmo sólido tratado em diferentes temperaturas de calcinação, observa-se que quanto maior a temperatura, menor a área superficial do material. Isso pode ser verificado comparando os sólidos com razão Si/Mg = 0,25 (amostras 1 e 5), que com o aumento da temperatura de calcinação em 100K, a área superficial diminuiu 57%. Para os sólidos com razão Si/Mg = 0, aumentando a temperatura de 970 para 1070 K, a área superficial diminuiu em 65,5%. Já para um aumento na temperatura de 1070 para 1270 K, a área superficial sofreu uma diminuição de 61%.

Outro efeito evidente e bastante significativo é o da razão Si/Mg. Para uma mesma temperatura de 970 K para materiais com mesmo teor de lítio, área variou de 98,3 para 13,3 quando a razão Si/Mg foi alterada de 0,25 para 0, mostrando o efeito significativo da sílica, evitando uma maior sinterização do material. Para a temperatura de 1070 K, o sólido com sílica apresenta uma área superficial BET quase 10 vezes maior que o sólido calcinado na mesma temperatura, mas sem sílica (amostras 1 e 2).

As amostras 2 e 4 analisadas com criptônio deveriam apresentar uma área superficial similar, pois o que as diferencia é que a amostra 2 foi tratada em ar dinâmico e a amostra 4 foi tratada com a mistura reacional, ambas a 1070 K por 2 h. Os valores diferentes da área superficial (6,8 e 1,9 m²g⁻¹ respectivamente) nos fornecem fortes indícios que a temperatura medida no forno é bastante inferior à temperatura real do material, uma vez que estamos tratando de uma reação química exotérmica. Com o resultado obtido da amostra 3 (2,7 m²g⁻¹), pode-se afirmar que a temperatura do catalisador dentro do reator deve ser superior a 1270 K, uma vez que a área superficial obtida do sólido nas condições reacionais apresentou um valor inferior a 2,7 m²g⁻¹.

4.7 Análise térmica do Reator

Para o reator CSTR sem variações na energia cinética, energia potencial e sem trabalho de eixo, no estado estacionário:

$$\dot{Q} + \sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i = 0 \quad (53)$$

Considerando os componentes da corrente de entrada e de saída:

Termo de entrada:

$$\sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} = (F_{CH_4})_0 H_{CH_4} + (F_{O_2})_0 H_{O_2} + (F_{N_2})_0 H_{N_2} \quad (54)$$

Termo de saída:

$$\sum_{i=1}^n F_i H_i = F_{CH_4} H_{CH_4} + F_{O_2} H_{O_2} + F_{N_2} H_{N_2} + F_{CO} H_{CO} + F_{CO_2} H_{CO_2} + F_{C_2H_6} H_{C_2H_6} + F_{C_2H_4} H_{C_2H_4} + F_{H_2O} H_{H_2O} \quad (55)$$

Agora: $F_A = \frac{y_A P v}{RT}$

Como temos um sistema aberto (pressão atmosférica), considerando comportamento de gás ideal e a vazão volumétrica de entrada e saída praticamente constante, pode-se considerar que a vazão F_A é diretamente proporcional à fração molar de cada componente na mistura ou de entrada ou de saída do sistema.

$$\text{Balanço de energia: saída} - \text{entrada} = \dot{Q}$$

$$\frac{Pv}{RT} \left(y_{CH_4} H_{CH_4} + y_{O_2} H_{O_2} + y_{N_2} H_{N_2} + y_{CO} H_{CO} + y_{CO_2} H_{CO_2} + y_{C_2H_6} H_{C_2H_6} + y_{C_2H_4} H_{C_2H_4} + y_{H_2O} H_{H_2O} \right) - \left((y_{CH_4})_e H_{CH_4} + (y_{O_2})_e H_{O_2} + (y_{N_2})_e H_{N_2} \right) = \dot{Q} \quad (56)$$

Para o catalisador 0,5 Li 0 Si/Mg têm-se os seguintes dados de número de mols para o instante que a temperatura do forno atingiu 1070 K:

$$n_{CH_4}^0 = 1,05 \times 10^{-5} \text{ (alimentação de } CH_4 \text{ na temperatura ambiente)}$$

$$n_{O_2}^0 = 3,01 \times 10^{-6} \text{ (alimentação de } O_2 \text{ na temperatura ambiente)}$$

$$n_{CO} = 2,72 \times 10^{-7}$$

$$n_{CO_2} = 1,2 \times 10^{-7}$$

$$n_{C_2H_4} = 2,16 \times 10^{-7}$$

$$n_{C_2H_6} = 2,2 \times 10^{-7}$$

$$n_{O_2} = 1,87 \times 10^{-6}$$

$$n_{N_2} = 2,75 \times 10^{-5}$$

$$n_{CH_4} = 9,2 \times 10^{-6}$$

Os graus de avanço obtidos foram os seguintes:

$$\xi_1 = 4,0 \times 10^{-6}$$

$$\xi_2 = 2,2 \times 10^{-9}$$

$$\xi_3 = 3,5 \times 10^{-6}$$

$$\xi_4 = 3,1 \times 10^{-6}$$

$$\xi_5 = 1,2 \times 10^{-7}$$

$$\xi_6 = 1,3 \times 10^{-6}$$

$$\xi_7 = 3,9 \times 10^{-7}$$

O número de mols da água não tem como ser medido, mas pode ser calculado pela equação 85:

$$n_{H_2O} = 2\xi_2 + \left(2 - \frac{x}{4}\right)\xi_6 + \frac{x}{4}\xi_7 + \xi_5$$

onde x é o número médio de átomos de H, calculado pela equação 80:

$$x = 4 + 2 \frac{n_{C_2H_6}}{n_{C_2H_6} + n_{C_2H_4}}$$

com os valores acima: $x = 5,009$ e $n_{H_2O} = 1,6 \times 10^{-6}$ mols

Com estes valores, é possível calcular a composição molar tanto da corrente de entrada, quanto da corrente de saída, pela equação 57:

$$\text{Agora } H_i = H_{i0} + \int_{T_{i0}}^{T_i} cp_i dT \quad (57)$$

As entalpias de formação padrão (H_{i0}) estão na Tabela 15, bem como as variações do calor específico em função da temperatura.

Tabela 14 Composição molar das correntes de entrada e saída
para a catalisador 0,5Li 0Si/Mg

Componente	y_A (entrada)	y_A (saída)
CH ₄	0,2560	0,2252
O ₂	0,0734	0,0456
N ₂	0,6706	0,6701
CO		0,0066
CO ₂		0,0029
C ₂ H ₆		0,0054
C ₂ H ₄		0,0053
H ₂ O		0,0390

Para a equação $\frac{C_p}{R} = A + BT + CT^2$ com T em K e Cp/R adimensional, os seguintes valores são obtidos:

Tabela 15 – Constantes da equação de Cp

Substância	A	$10^3 B$	$10^6 C$	ΔH_{298}° (J mol ⁻¹)
CH ₄	1,702	9,081	-2,164	-74520
C ₂ H ₆	1,131	19,225	-5,565	-83820
C ₂ H ₄	1,424	14,394	4,392	52510
CO	3,376	0,557		-110525
CO ₂	5,427	1,045		-393509
N ₂	3,280	0,593		
O ₂	6,639	0,506		
H ₂ O (v)	3,470	1,450		-241818
H ₂ O (l)	6,712	1,250		-285830

Fonte: Smith e Van Ness

Para a água, duas faixas de calor específico são fornecidas. No entanto:

$$H = H_{\text{formação (líquido)}}^\circ + \int_{298}^{373} cpdT + H_{\text{vaporização}} + \int_{373}^T cpdT \quad (58)$$

O calor de vaporização da água é tabelado, com valor 43961 J mol⁻¹

Com todas estas considerações, substituindo na expressão (56):

$$\begin{aligned}
 & y_{CH_4} \left(H_{CH_4}^o + \int_{298}^T AdT \right) + y_{N_2} \left(H_{N_2}^o + \int_{298}^T AdT \right) + y_{O_2} \left(H_{O_2}^o + \int_{298}^T AdT \right) + y_{CO} \left(H_{CO}^o + \int_{298}^T AdT \right) + \\
 & y_{CO_2} \left(H_{CO_2}^o + \int_{298}^T AdT \right) + y_{C_2H_6} \left(H_{C_2H_6}^o + \int_{298}^T AdT \right) + y_{C_2H_4} \left(H_{C_2H_4}^o + \int_{298}^T AdT \right) + \\
 & y_{H_2O} \left(H_{H_2O(lig)}^o + \int_{298}^{373} A_{liq} dT + \Delta H_{vap} + \int_{373}^T A_{vap} dT \right) - (y_{CH_4})_e \left(H_{CH_4}^o + \int_{298}^{298} AdT \right) - (y_{N_2})_e \left(H_{N_2}^o + \int_{298}^{298} AdT \right) \\
 & - (y_{O_2})_e \left(H_{O_2}^o + \int_{298}^{298} AdT \right) = \frac{\dot{Q} RT}{P_v}
 \end{aligned} \tag{59}$$

Substituindo os valores no lado direito da equação (59):

$$\begin{aligned}
 & 0,2252 (-74520 - 8,314 \times 1,702 \times (T-298)) + 0,0456 (8,314 \times 3,639 \times (T-298)) + \\
 & 0,6701 (8,314 \times 3,280 \times (T-298)) + 0,0066 (-110525 + 8,314 \times 3,376 \times (T-298)) + \\
 & 0,0029 (-393508 + 8,314 \times 5,457 \times (T-298)) + 0,0053 (52510 - 8,314 \times 1,424 \times (T-298)) + \\
 & 0,039 (-285830 - 8,314 \times 8,714 \times (373-298) + 43961 + 8,314 \times 3,470 \times (T-373)) + \\
 & 0,0054 (-83820 + 8,314 \times 1,131 \times (T-298)) - 0,256 (-74520) - 0 - 0
 \end{aligned}$$

Resolvendo chega-se a: $-16240 + 24,4T$

Para o caso adiabático: $-16240 + 24,4T = 0 \Rightarrow T = 665,7 \text{ K}$

Considerando os 2 termos no cálculo de cp:

$$\begin{aligned}
 & y_{CH_4} \left(H_{CH_4}^o + \int_{298}^T (A + BT) dT \right) + y_{N_2} \left(H_{N_2}^o + \int_{298}^T (A + BT) dT \right) + y_{O_2} \left(H_{O_2}^o + \int_{298}^T (A + BT) dT \right) + \\
 & y_{CO} \left(H_{CO}^o + \int_{298}^T (A + BT) dT \right) + y_{CO_2} \left(H_{CO_2}^o + \int_{298}^T (A + BT) dT \right) + y_{C_2H_6} \left(H_{C_2H_6}^o + \int_{298}^T (A + BT) dT \right) + \\
 & y_{C_2H_4} \left(H_{C_2H_4}^o + \int_{298}^T (A + BT) dT \right) + y_{H_2O} \left(H_{H_2O(lig)}^o + \int_{298}^{373} (A + BT)_{liq} dT + \Delta H_{vap} + \int_{373}^T (A + BT)_{vap} dT \right) \\
 & - (y_{CH_4})_e \left(H_{CH_4}^o + \int_{298}^{298} (A + BT) dT \right) - (y_{N_2})_e \left(H_{N_2}^o + \int_{298}^{298} (A + BT) dT \right) - (y_{O_2})_e \left(H_{O_2}^o + \int_{298}^{298} (A + BT) dT \right) = \frac{\dot{Q} RT}{P_v}
 \end{aligned} \tag{60}$$

Substituindo os valores:

$$\begin{aligned}
 &0,2252 (-74520 - 8,314 \times 1,702 \times (T-298) + 9,08 \times 10^{-3} \times 8,314 \times (T^2-298^2)/2) + \\
 &0,0456 (8,314 \times 3,639 \times (T-298) + 3,639 \times 10^{-3} \times 8,314 \times (T^2-298^2)/2) + \\
 &0,6701 (8,314 \times 3,280 \times (T-298) + 0,593 \times 10^{-3} \times 8,314 \times (T^2-298^2)/2) + \\
 &0,0066 (-110525 + 8,314 \times 3,376 \times (T-298) + 0,557 \times 10^{-3} \times 8,314 \times (T^2-298^2)/2) + \\
 &0,0029 (-393508 + 8,314 \times 5,457 \times (T-298) + 1,045 \times 10^{-3} \times 8,314 \times (T^2-298^2)/2) + \\
 &0,0053 (52510 - 8,314 \times 1,424 \times (T-298) + 14,394 \times 10^{-3} \times 8,314 \times (T^2-298^2)/2) + \\
 &0,0054 (-83820 + 8,314 \times 1,131 \times (T-298) + 19,225 \times 10^{-3} \times 8,314 \times (T^2-298^2)/2) \\
 &0,039 (-285830 - 8,314 \times 8,714 \times (373-298) + 1,25 \times 10^{-3} \times 8,314 \times (373^2-298^2)/2) + 43961 + \\
 &8,314 \times 3,470 \times (T-373) + 1,45 \times 10^{-3} \times 8,314 \times (T^2-298^2)/2 - 0,256 (-74520) - 0 - 0
 \end{aligned}$$

$$\text{Resolvendo chega-se à expressão: } 0,014422 T^2 + 24,4 T - 18650 \quad (61)$$

Para o caso adiabático $\Rightarrow T = 573 \text{ K}$

Conclui-se que o modo de cálculo da temperatura (uma ou duas constantes do valor do calor específico) está afetando significativamente o valor (diferença de 15%).

Para o processo não adiabático, a equação encontrada no lado direito será igual a QRT/Pv :

$$\frac{\dot{Q}RT}{Pv} = \frac{0,08206 \text{ atmL}}{\text{molK}} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} \frac{298 \text{ K}}{715 \text{ mmHg}} \frac{\text{min}}{96 \text{ cm}^3} \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 16245,6Q$$

onde Q é a taxa de calor transferida ao reator e deve estar com unidades J s^{-1} .

Substituindo na expressão (60):

$$0,014422 T^2 + 24,4 T - 18650 = 16245,6Q$$

Tabela 16 – Temperatura em função do fluxo de calor para catalisador 0,5 Li 0Si/Mg

Q (W)	T(K)
0	573,0
1	939,7
2	1243,3
3	1508,3

Aparentemente, este fluxo de calor absorvido no reator químico é pequeno, no entanto deve-se levar em conta que este valor de Q é o resultado de uma soma de calores entrando e saindo do reator químico, já que a reação é exotérmica, e embora o quartzo (material constituinte do reator) seja um bom isolante térmico, há um fluxo de calor do reator para o sistema.

A dificuldade experimental está em medir exatamente quanto é o fluxo de calor absorvido pelo sistema. Com essa simulação, pode-se concluir que a temperatura medida no sistema não condiz com a temperatura do sistema químico em que está ocorrendo a reação. Qualquer acréscimo de calor altera significativamente a temperatura real do sistema.

Realizou-se a simulação para este mesmo catalisador, mas 490 minutos após o sistema ter atingido a temperatura medida de 1070 K. Os dados experimentais são:

$$n_{CH_4}^0 = 1,05 \times 10^{-5} \text{ (alimentação de } CH_4 \text{ na temperatura ambiente)}$$

$$n_{O_2}^0 = 3,01 \times 10^{-6} \text{ (alimentação de } O_2 \text{ na temperatura ambiente)}$$

$$n_{CO} = 1,07 \times 10^{-7}$$

$$n_{CO_2} = 1,52 \times 10^{-7}$$

$$n_{C_2H_4} = 4,32 \times 10^{-8}$$

$$n_{C_2H_6} = 7,33 \times 10^{-8}$$

$$n_{O_2} = 2,68 \times 10^{-6}$$

$$n_{N_2} = 2,7 \times 10^{-5}$$

$$n_{CH_4} = 1,01 \times 10^{-5}$$

Os graus de avanço obtidos foram os seguintes:

$$\xi_1 = 2,94 \times 10^{-7}$$

$$\xi_2 = 4,13 \times 10^{-9}$$

$$\xi_3 = 4,42 \times 10^{-7}$$

$$\xi_4 = 6,06 \times 10^{-8}$$

$$\xi_5 = 1,52 \times 10^{-8}$$

$$\xi_6 = 3,60 \times 10^{-7}$$

$$\xi_7 = 1,26 \times 10^{-7}$$

Substituindo nas equações 80 e 85, obtém-se: $n_{H_2O} = 4,027 \times 10^{-7}$ e $x = 5,825$

Tabela 17- Composição molar das correntes de entrada e saída do catalisador 0,5Li 0Si/Mg

Componente	y_A (entrada)	y_A (saída)
CH ₄	0,259	0,2499
O ₂	0,074	0,0663
N ₂	0,667	0,6680
CO		0,0026
CO ₂		0,0004
C ₂ H ₆		0,0018
C ₂ H ₄		0,0011
H ₂ O		0,0100

Substituindo na expressão (60) chega-se à seguinte expressão:

$$0,0113 T^2 + 24,00 T - 12350 = 16245,6Q$$

Assumindo valores para o fluxo de calor Q os valores encontrados são apresentados na Tabela 18:

Tabela 18 – Temperatura em função do fluxo de calor para catalisador

0,5 Li 0Si/Mg e tempo de 490 minutos de reação

Q (J s ⁻¹)	T(K)
0	428,2
1	850,7
2	1195,5
3	1494,1
4	1761,4

Comparando-se os dados da Tabelas 16 e 18, conclui-se que com o passar do tempo e a diminuição da conversão de CH₄, a temperatura real do reator também diminui.

Uma análise similar foi realizada para o catalisador 0,5 Li 1Si/Mg assim que o sistema atingiu 1070 K e os dados são os seguintes:

$$n_{CH_4}^0 = 1,07 \times 10^{-5} \text{ (alimentação de CH}_4 \text{ na temperatura ambiente)}$$

$$n_{O_2}^0 = 3,09 \times 10^{-6} \text{ (alimentação de O}_2 \text{ na temperatura ambiente)}$$

$$n_{CO} = 4,36 \times 10^{-8}$$

$$n_{CO_2} = 7,94 \times 10^{-9}$$

$$n_{C_2H_4} = 6,59 \times 10^{-9}$$

$$n_{C_2H_6} = 3,54 \times 10^{-8}$$

$$n_{O_2} = 2,96 \times 10^{-6}$$

$$n_{N_2} = 2,76 \times 10^{-5}$$

$$n_{CH_4} = 1,06 \times 10^{-5}$$

Os graus de avanço obtidos foram os seguintes:

$$\xi_1 = 1,13 \times 10^{-7}$$

$$\xi_2 = 8,209 \times 10^{-11}$$

$$\xi_3 = 1,54 \times 10^{-7}$$

$$\xi_4 = 2,85 \times 10^{-8}$$

$$\xi_5 = 7,94 \times 10^{-9}$$

$$\xi_6 = 1,3553 \times 10^{-7}$$

$$\xi_7 = 5,15 \times 10^{-8}$$

Substituindo nas equações 80 e 85 obtém-se: $n_{H_2O} = 1,006568 \times 10^{-7}$ e $x = 4,843$

Tabela 19 – Composição molar das correntes de entrada e saída –catalisador 0,5 Li 1Si/Mg

Componente	y_A (entrada)	y_A (saída)
CH ₄	0,2585	0,2563
O ₂	0,0747	0,0716
N ₂	0,6668	0,6674
CO		0,0011
CO ₂		0,0002
C ₂ H ₆		0,0009
C ₂ H ₄		0,0002
H ₂ O		0,0024

Substituindo-se na expressão (60), chega-se a:

$$0,0115 T^2 + 24 T - 8920 - 16245,6 Q = 0$$

Assumindo valores para o fluxo de calor Q , os valores obtidos são apresentados na Tabela 20:

Tabela 20 – Temperatura em função do fluxo de calor para catalisador 0,5 Li 1Si/Mg

$Q \text{ (J s}^{-1}\text{)}$	$T(K)$
0	322,2
1	767,2
2	1122,6
3	1427,3

Dessa forma, conclui-se que a reação desenvolvida em um catalisador com razão 1Si/Mg ocorre em uma temperatura real do reator menor em relação ao catalisador suportado no catalisador 0Si/Mg. O catalisador 0,5Li 1Si/Mg apresentou uma baixa conversão de CH_4 , não sendo necessária uma elevada temperatura e conseqüentemente, uma menor taxa de desativação foi observada.

A análise da temperatura de reação indica que a temperatura medida não condiz com a temperatura real da reação no reator. Estes indícios são confirmados pelas análises de área superficial, que indicaram que a reação desenvolve-se uma temperatura no mínimo 200 K acima da temperatura medida.

Com uma menor razão CH_4 / O_2 , a temperatura real de reação seria menor e a conversão de CH_4 também seria menor.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

Ao final deste trabalho, chegou-se às seguintes conclusões:

Na preparação dos suportes de MgO, além do tempo e temperatura de calcinação, outras variáveis como condições de armazenamento, tempo de envelhecimento afetam significativamente a estrutura do sólido.

O método de preparo dos óxidos mistos precursores por co-precipitação promoveu a formação de silicato de magnésio, constatada tanto por análises de DRX, quanto ATD e ATG.

O óxido misto MgO-SiO₂ com razão igual a 1 apresentou menor calor isostérico de adsorção de CO₂ que o óxido MgO. Isto mostra que o precursor MgO apresenta mais sítios básicos que os óxidos mistos MgO-SiO₂.

A etapa de formação do CO a partir de CH₄ pode ser descartada, sendo o CO principalmente proveniente do C₂H₄. As etapas de formação de eteno a partir do etano, formação etano partir do metano mostram-se mas mais importantes.

Os catalisadores suportados em MgO apresentam uma conversão maior de CH₄ assim que o catalisador atinge 1070 K, mas sofre uma taxa de desativação maior catalisadores suportados em óxidos mistos MgO-SiO₂, atribuído à perda de lítio.

Uma modelagem do reator e dados de área superficial permitiram concluir que a temperatura real de reação é no mínimo 200 K acima da temperatura medida.

Um catalisador ótimo para esta reação deve apresentar uma razão intermediária Si/Mg e um teor intermediário de lítio, que aumenta a seletividade em C₂.

Qualquer fornecimento de calor aumenta significativamente a temperatura do reator.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Após o desenvolvimento matemático realizado no balanço de energia do reator, fica como sugestão implementar em outros sistemas de reações químicas de forma a avaliar a temperatura.

Desenvolver a reação de OCM com outras razões $N_2:CH_4:O_2$, de forma a verificar a influência deste parâmetro na temperatura real de reação.

Avaliar o efeito do tempo espacial na reação de OCM.

Uma vez que foram estabelecidas as etapas mais importantes da reação de OCM, uma sugestão seria otimizá-las, seja pela proposta de outro catalisador, outras condições de reação, ou mesmo este catalisador com um teor otimizado de lítio e razão Si/Mg.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, P. L. e MARTINEZ, J.A. *Gás Natural – O combustível do terceiro milênio*. Rio Grande do Sul, Plural Comunicação, 1999

ANDERSON, J. R. *Structure of Metallic Catalysts*, Londres, 1975

ANDERSON, P. J., MORGAN, P. L. p. 930-937, 1964

ASAMI, K., HASHIMOTO, S., SHIKADA, T. et al. Selective Oxidative Coupling of methane Over Supported Lead Oxide Catalyst. *Chemistry Letters*, n. 7, p. 1233-1236, 1986

AXFORD, D.W.E., NARRISH, R.G.W., *Proc. Roy. Society, A192*, 518, 1948

BAILAR, I.C. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Published by Pergamon Press, vol. 1, p. 331.368, 591-664, 1323-1468; 1973

BIELANKI, A., HABER, J. *Chemical Industries*. Cap. Oxygen in Catalysis, V. 43, 1980

BORVE, K. J., PATTERSON, L. G. M. Hydrogen Abstraction From Methane on MgO(001) Surface. *Journal of Physical Chemistry* v. 95, n. 19, p. 7401-7405, 1991

BOUDART, M. *Kinetics of Chemical Process*. Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1968

BOUDART, M., DJÉGA-MARIADASSOU, G. *Kinetics heterogeneous catalytic reactions*. Princeton University Press, NJ, 1984

BRINDLEY, G. W., KIKKAWA S. Thermal behavior of hydrotalcite and of anion-exchanged forms of hydrotalcite. *Clays and Clay Miner.* v. 28, n.2, p.87-91, 1980

BROCKHAUS, R and Franke, H.J. – Ger Patent 2,743,113, 1979

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BYCHKOY, V. Y., SINEV, M., KORCHAK, V. L. et al. Patterns of Reduction-Reoxidation of Catalysis for Oxidative Condensation of Methane. *Kinetics and Catalysis*, v. 31, n. 5-2, p. 989-994, 1989
- CAVANI, F.; TRIFIRO', F.; VACCARI, A. Hydrotalcites as base catalysts: influence of the chemical composition and synthesis conditions on the dehydrogenation of the isopropanol, *Journal. of catalysts*, vol. 148, p205-212, 1994
- CHAMBERS, A. *Natural Gas Electric Power – in nontechnical language* PennWell Books, 1999
- CHE, M., DYREK, K., LOUIS, L., *J. Phys. Chem.*, V. 89, 4526-4531, 1985
- CHELAPPA, A. S., VISWANATH, D. S. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.34, p.1933-1940, 1995;
- CRABTREE, R. H. Aspects of Methane Chemistry. *Chemical Reviews*, v.95, n.4, p. 987-1007, 1995;
- DENBIGH, K. *Principles of chemical equilibrium* 4th Edition, p. 169-172, Cambridge University Press, 1981.
- DISSANAYAKE, D., LUNSFORD, J. H., ROSYNEK, M. P. Site Differentiation in Homolytic vs. Heterolytic
- DRISCOLL, D. J., LUNSFORD, J. H. Gas-Phase radical formation during the reactions of Methane, Ethane, Ethylene and Propylene Over Selected Oxide Catalysts. *Journal of Physics. Chemistry* v. 89, n. 21, p. 4415-4418, 1985
- FANG, T., YET, C. T. - Interactions of Methane with ThO₂/SiO₂ Surface at 1073K. *Journal Catalysis*, v.69, n.1, p. 227-229, 1981
- FIGUEIREDO, J. L. e RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, 2nd edition, 1992

FOX, J. M. The fixed-bed methanol to gasoline process proposed for New Zealand, Proceedings of the Australian Institute of Petroleum coal gasification conference, Adelaide, March, 1982.

FOX, J. M. The different catalytic routes for methane valorization: an assessment of process for liquid fuels. *Catalysts Reviews- Science Eng.*, 35(2), 169-212, 1993

FROMENT, G. F. e BISHOFF, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*, New York: Wiley, 1979

GALUSZKA, J. - *Catalysis Today*, v. 21, p. 321-331, 1994

GÁS NATURAL *Revista Química e Derivados*, março 1999, p 16-23

GIRGIS, B. S., YOUSSEF, A. M., ALAYA, M. N. *Bulletin de la Société Chimique de France*, n. 11-12, p. 1722-1726, 1976

GMELIN *Gmelins Handbuch der Anorganische Chemie, Lithium Ergänzungsband System-Mummer 20*, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim (1960), p. 497

GOODENOUGH, R.D. and STENGER, V.A. *Comprehensive Inorganic Chemistry* Chapter Magnesium, Calcium, Strontium, Barium and Radium

GREGG, S. J., SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd edition Academic Press Inc, Londres, 1982

HART, W.A., BEUMEL Jr., O. F. *Comprehensive Inorganic Chemistry* Chapter Lithium and its compounds

HERNS, A. Heterolytic Activation of Methane Over Ba/MgO Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 146, p. 613-615, 1994

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- HINSEN, W., BYTYN, W., BAERS, M. Proceeding 8th International Congress on Catalysis n. 3, p. 581, 1984;
- HORLOCK, R. F., MORGAN, P. L., AANDERSON, P. J., p.721-728, 1962
- IN, Y. *Acta Physicochimica Sinica*, n. 6, p.845, 1990;
- ITO, T., WANG, J. X., LIN, C.H., LUNSFORD, J. H. Oxidative Dimerization of Methane over a Lithium-Promoted Magnesium Oxide Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, n. 107, p. 5062-5068, 1985
- JANAF Thermochemical Tables - PB 168, 370-2, Inst. for Appl. Technol., Michigan, 1967
- KARASUDA, T., AIKA, K., *Journal of Catalysis*, Vol. 171, p. 439-448, 1997
- KHAN, M.M., SAMORJAI, G.A., *J. Catalysis*, V. 91, p. 263, 1985
- KEULKS, G. W., WU, M. The Oxidative Coupling of Methane. *Reac. Kinet. Catal.*, v. 35, n.1-2, p.361-368, 1987;
- KIRK-OTHMER *Encyclopedia of Chemical Technology*, v. 12, 3ª edição, 1980
- KORF, S. J., ROOS, J. A., DE BRUIJIN, N. A., OMMEN, J. G. et al.. Lithium Chemistry of Lithium doped Magnesium Oxide Catalysis Used in the Oxidative Coupling of Methane *Applied Catalysis*, v. 58, n. 1, p. 131-146, 1990
- KRYLOV, O. V. Catalytic Reactions of Partial Methane Oxidative *Catalysis Today*, v.18, n. 3, 1993
- KUO, J. C. W., KETKAR, A. D. Evaluation of direct methane conversion to higher hydrocarbons and oxygenates, Final Report, August, 1987.
- LEE, J. D. *A new concise inorganic chemistry*. 3rd edition – Von Nostrand Reinhold company Ltd. , 1977

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- LIN, C. H., CAMPBELL, K. D., WANG, J. X., et al. *J. Phys. Chem.*, n. 90, p. 534, 1982
- LIN, C. H.; ITO, T.; WANG, J. X.; LUNSFORD, J.H. *J. Catalysis*, 1989, 111,302
- LIN, C. H., CAMPBELL, K. D., WANG, J. X., et al. *J. Phys. Chem.*, n. 90, p. 3890, 1986
- LIN, C. H.; ITO, T.; WANG, J.X.; LUNFORD, J.H. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 4808, 1987
- LUNFORD, J. H., ITO, T. *Nature*, n. 314, p. 721, 1985
- LUNSFORD, J. H., SISNEROS, M. D., HINSEN, P. G., et al. *Disc. Faraday Society*, n. 87, p. 13, 1989
- MACHIDA, K. I., ENYO, M. *Journal Chem. Soc. Comm.*, n.21, p. 1639, 1987;
- MAGALHÃES, J. *Conheça o gás natural* – Grifed- Editora no grifo, RJ, 1997
- MARGOLIS, L.Y., et al - *Proceedings All-Union Conference on Catalysis*, Moscow, Preprint 75, 1974
- MARTIM, E. - *Acoplamento Oxidativo de Metano sobre catalisadores de Li/MgO-SiO₂* - Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 1997
- MARTIM, E. e VALENÇA, G. P. Acoplamento Oxidativo de Metano sobre catalisadores de Li/MgO-SiO₂ 9^o Congresso Brasileiro de Catálise, v.2, p.206-213, 1997;
- MARTIN, G. A., TURLIER, P. DUCARME, V. et al Beneficial Effect of Silica Addition to Li/MgO catalysts Used for the Oxidative Coupling of Methane, *Catalysis Today*, v. 6, p. 373-380, 1990
- McCAETY, J. G., McEVEN, A. B., QUINAN, M. A. New Developments in Seletive Oxidation, *Proceedings International Congress*, Amsterdam, Elsevier, p. 393, 1990
- Mobil Research and Development Corp. Methanol to olefins to gasoline/distillate process information document, Mobil Tecnology Sales and Licensing, Princetom, NJ, August, 1985

- NELSON, P.E.; LUKEY, C.A., CANT, N.W. *J. Catalysis*, 1989, 120, 216
- OHLWEILER, O. A. -*Teoria e prática da Análise Quantitativa inorgânica* - Editora da Universidade de Brasília, v. 1, 1968
- OLSON, D.N., ORERA, .M., CHEN, Y., *Physics Rev*, B21, p 1258, 1980
- OTSUKA, K., NAKAJIMA, T.Oxidative Coupling of Methane Over Samarium Oxides using N₂O as the oxidant *Journal Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 83, n. 4, p. 1315-1321, 1987
- OTSUKA, K., URAGAMI, Y., HATANO, M. The Oxidative Coupling of Methane in the Presence and Absence of Catalyst *Catalysis Today* - v.13, n. 2-3, p.291-300, 1992
- PEREGO, G. Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques *Catalysis Today* 41, 251-259, 1998
- PERRICHON, V., DURUPTY, M. C. Thermal Stability of Alkali Metals deposited on Oxides Supports and Their Influence on the Surface Area on the Support. *Applied Catalysis* v. 42, p. 217-227, 1988
- REY, F., FORNÉS, V. Thermal decomposition of hydrotalcites – An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88(15), 2233-2238, 1992
- ROCHIW, E.G. *Comprehensive Inorganic Chemistry* Chapter Silicon
- ROSS, J. A., KORF, S. J., VELTMAN, L. J. et al. Effect of Additives on Lithium Doped Magnesium Oxide Catalyst Used in the Oxidative Coupling of Methane. *Applied Catalysis*, v. 56, p. 119-135, 1989
- ROSS, J.H.; TYLER, R.J. *Catalysis Today*, 1989, 6, 345

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RYNKOWSKI, J., KAZMIERCZAK, A., PRAZMOWSKA-WILANOWSKA, A., PARVJCZAK, T. Influence of Calcination And Lithium Promotion on the Surface Properties of Oxide Supports *React. Kinet. Catal. Letters*, v. 58, n. 1, p. 169-175, 1996

SHI, C.; HATANO, M.; LUNFORD, J.H. *Catálisis Today*, 1992, 13, 191

SHI, C.; ROSYNEK, M.P.; LUNSFORD, J.H. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 8371

SIDJABAT, O. TRIMM, D. L., WAINWRIGHT, M. S. The Preparation and Properties of Magnesia Catalysts Supports, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 56, p. 241-245, 1993

SINEV, M. Y., KORCHAK, V. N., KRYLOV, O. V. Kinetics Peculiarities of Oxidative Condensation of Methane on Oxides Catalysts in a Heterogeneous-Homogeneous Process *Kinetics and Catalysis*, v. 28, n. 6-1, p. 1188-1193, 1987

SINEV, M. Y., KORCHAK, V. N., GRIGORYAN, R. R., et al. Homogeneous Factors in the Oxidative Condensation of Methane. *Kinetics and Catalysis*, v. 28, n. 6-1, p.954-958, 1988

SINEV, M.Y. FILKOVA, D. G., BYCHKOV, V. Y., et al. Basicity of Oxide Catalysts for Oxidative Condensation of Methane. *Kinetics and Catalysis*, v. 32, n. 1-2, p. 137-141, 1991

SMITH, J. M. , Van NESS, H. C. *Introduction to chemical engineering thermodynamics* McGraw-Hill 4th edition, 1987

SWAAN, H. M., LI, Y. The Oxidative Coupling of Methane and Oxidative Dehydrogenation of Ethane Over a Niobium-Promoted Lithium Oxide Catalyst Li/Sn/MgO, *Catalysis Today*, v. 16, n. 3-4, p 537-546, 1993

TONG, Y.; LUNFORD, J.H. *Am. Chem. Society*, 1991, 113, 4741

The Merk Index - Published by Merck Research Laboratories Division of Merck & Co. Inc. Whitehouse, Station, NJ, ed.12, 1996

VAN HOOK, J. P. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 20, 1980

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VOSKRESENSKAYA, E. N., ROGULEVA, V. G., ANSHITS, A. G. Oxidant Activation over Structural Defects of Oxide Catalysis in Oxidative Coupling of Methane, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, v. 37, n.1, p.101-143, 1995

WALKER, J.E., *Formaldehyde*, 3rd ed. Reinhold, New York; 1964

WANG, J. -X., LUNSFORD, J. H. *J. Phys. Chem.*, v. 90, n. 22, p. 5883-5887, 1986

WANG, J. -X., LUNSFORD, J. H. Characterization of $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ Centers in Lithium-doped MgO Catalysis, *J. Phys. Chem.*, v. 90, n. 22, p. 5883-5887, 1986

WEBB, A., ORR, C. *Analytical methods in fine particle technology* Micromeritics Instrument. Corporation, 1997

Windows software for automated powder diffraction - User's Guide, 2^o Edition, 1994

ZANG, VERYKIOS, BAERNS *Catalysis Reviews*, 3, V.36, 1994

APÊNDICE

Nesta seção são apresentadas as equações e desenvolvimentos matemáticos para a obtenção dos dados cinéticos e do calor isostérico de adsorção, a curva de calibração no cromatógrafo para o metano (Figura 82), bem como os dados característicos de DRX para os compostos envolvidos neste trabalho (Tabela 21).

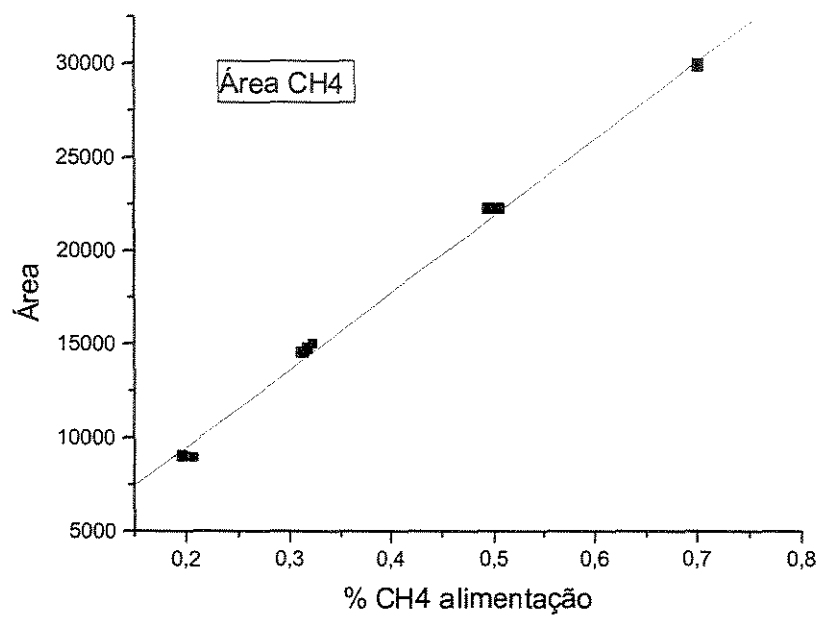


Figura 82 - Curva de calibração para o metano

Tabela 21 - Ângulos 2θ e intensidades relativas dos principais planos de difração de raios-X, segundo JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards)

Li_2CO_3	MgO	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MgSiO_3
31,8/X	42,8/X	37,9/X	34,9/X
21,9/9	62,3/5	18,5/5	36,8/6
30,6/8	78,3/2	58,7/3	35,2/5
37,0/4	37,0/1	62,3/1	60,4/5
34,1/3	74,7/1	68,4/1	31,4/4
29,5/3		72,0/1	60,0/4
36,0/2		32,9/1	38,4/3
48,7/2			
59,7/1			

Calor isostérico de adsorção

O calor isostérico de adsorção é um importante parâmetro para caracterização do grau de distribuição de sítios na superfície de sólidos. Este valor fornece informações sobre a atividade catalítica sobre condições reacionais específicas. A superfície de um catalisador não somente tem uma textura física complexa, mas também exibe sítios de adsorção tendo uma distribuição de energias de adsorção. Quando a superfície sólida é exposta a um adsorvente, os sítios mais energéticos com maiores calores de adsorção são cobertos primeiramente. Os sítios cobertos por último têm menor calor de adsorção. O resultado desta heterogeneidade superficial é um calor de adsorção que varia com o grau de cobertura (Webb e Orr, 1997).

O calor isostérico de adsorção (entalpia isostérica) Q_{st} pode ser determinado por métodos de adsorção de gás e é uma função do grau de cobertura superficial Θ . Cada valor é calculado usando a equação de Clausius-Clapeyron:

$$Q_{st} = -R \left(\frac{\delta \ln P}{\delta T^{-1}} \right)_{\Theta} \quad (62)$$

onde R é a constante universal dos gases, P é a pressão e T é a temperatura absoluta. O grau de cobertura Θ é definido pela razão entre a quantidade de gás adsorvida e a quantidade adsorvida por uma monocamada ($\Theta = V / V_M$). Para um grau de cobertura Θ constante, a expressão acima pode ser expressa como:

$$\ln P = -RQ_{st} \left(\frac{1}{T} \right)_{\Theta = \text{constante}} \quad (63)$$

Se fizermos o gráfico de $\ln(P)$ vs. $1/T$, para um grau de cobertura Θ constante, é possível obtermos o calor isostérico de adsorção (Q_{st}) para aquele grau de cobertura específico.

Superfícies heterogêneas podem ser caracterizadas por seus calores isostéricos de adsorção, embora a função possa variar consideravelmente com a temperatura e grau de cobertura no caso de superfícies fortemente heterogêneas.

Várias isotermas de adsorção (V vs. P a temperaturas constantes) são obtidas para uma mesma amostra usando um mesmo gás adsorvido a temperaturas diferentes para determinar Q_{st} como uma função do grau de cobertura. Destes conjuntos de dados de adsorção, isóbaras (V vs. T à pressão constante) podem ser construídos. Cada valor de quantidade V adsorvida representa um grau de cobertura específico ($\Theta = V/V_M$) e o valor de Q_{st} pode ser obtido para cada Θ , substituindo valores de P e T para qualquer grau de cobertura na equação 63.

Procedimento de Cálculo

Os dados de cada cromatograma são de área de cada componente. Pelas curvas de calibração, foi possível relacionar estas áreas com número de mols de cada componente.

Seja $(n_e)_{CH_4}$, $(n_e)_{N_2}$ e $(n_e)_{O_2}$ o número de mols de CH_4 , N_2 e O_2 , na entrada do reator e $(n_s)_{CH_4}$, $(n_s)_{CO}$,... o número de mols de cada componente na saída do reator. A Figura 83 apresenta o sistema reacional com as respectivas correntes e seus componentes.

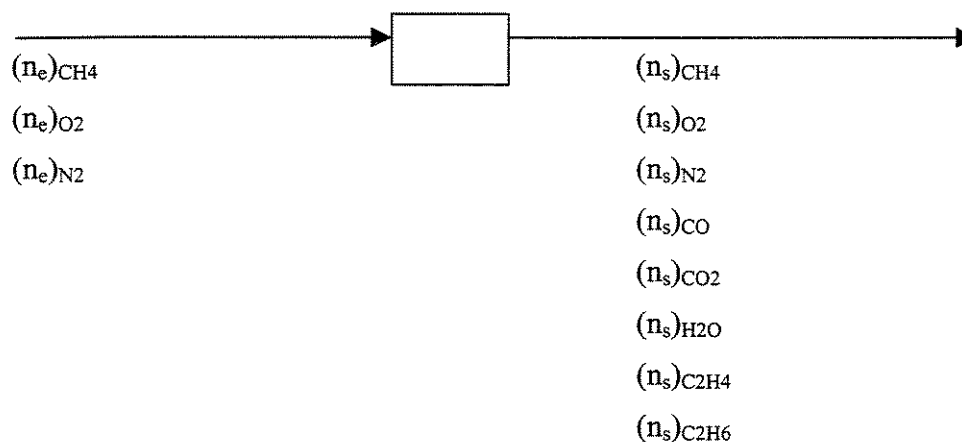
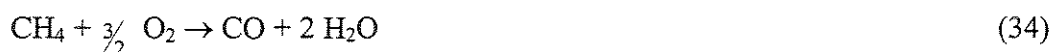


Figura 83 – Correntes de entrada e saída do reator e seus componentes

Para a reação de acoplamento oxidativo de metano, vários sistemas de reação série-paralelo são propostos na literatura (Ito, Wang, Lin e Lunsford, 1985; Krylov, 1993). Algumas das etapas propostas na literatura têm fortes indícios, por exemplo, acredita-se que metano possa ser convertido em C_2H_6 de acordo com:



Por outro lado, o CH_4 pode também ser convertido em CO segundo:



Por sua vez, o C_2H_6 pode ser convertido em C_2H_4 segundo



O C_2H_4 por sua vez pode ser convertido a CO segundo



Finalmente o CO pode ser convertido a CO_2 segundo



Pode-se relacionar as quantidades de cada componente através do balanço de massa para o carbono. Para cada molécula de C_2H_6 ou C_2H_4 formadas, são necessárias duas moléculas de CH_4 , ao passo que para cada molécula de CO ou CO_2 formada, é necessária uma molécula de metano, i.e.,

$$(n_{CH_4})_{reage} = (n_{CO_2})_s + (n_{CO})_s + 2(n_{C_2H_4})_s + 2(n_{C_2H_6})_s \quad (64)$$

Como são conhecidas as quantidades na saída de cada componente é possível calcular a quantidade de metano que reage.

Outra forma de se calcular a quantidade de metano que reage é simplesmente fazendo a diferença entre a quantidade de metano alimentada em cada injeção e a quantidade que saiu do reator. Como o sistema experimental mede e controla a vazão, podemos considerar a quantidade de metano na saída da injeção à temperatura ambiente como sendo a quantidade de metano na alimentação em todas as corridas, uma vez que na

temperatura ambiente nenhum produto é formado. Realizando um balanço de massa para o metano:

$$(n_{CH_4})_s = (n_{CH_4})_e - (n_{CH_4})_{reage} \quad (65)$$

e portanto:

$$(n_{CH_4})_{reage} = (n_{CH_4})_e - (n_{CH_4})_s \quad (66)$$

Cálculo da conversão de metano

A conversão de metano, X_{CH_4} , é dada pela razão entre a quantidade que reage e a quantidade alimentada de um determinado reagente limitante:

$$X_{CH_4} = \frac{(n_{CH_4})_{reage}}{(n_{CH_4})_e} \quad (67)$$

Substituindo a equação (64) em (67), resulta em:

$$X_{CH_4} = \frac{(n_{CO_2})_s + (n_{CO})_s + 2(n_{C_2H_4})_s + 2(n_{C_2H_6})_s}{(n_{CH_4})_s + (n_{CO_2})_s + (n_{CO})_s + 2(n_{C_2H_4})_s + 2(n_{C_2H_6})_s} \quad (68)$$

Substituindo a equação (66) em (67), a outra possibilidade de calcular a conversão de CH_4 é dada por:

$$X_{CH_4} = \frac{(n_{CH_4})_e - (n_{CH_4})_s}{(n_{CH_4})_e} \quad (69)$$

A seletividade a um dado produto foi definida neste trabalho como a razão entre a quantidade formada deste produto e a quantidade formada de todos os componentes. Por exemplo, a seletividade em C_2H_6 , $S_{C_2H_6}$, é dada por:

$$S_{C_2H_6} = \frac{(n_{C_2H_6})_s}{(n_{C_2H_6})_s + (n_{C_2H_4})_s + (n_{CO})_s + (n_{CO_2})_s} \quad (70)$$

A seletividade conjunta em C_2H_6 e C_2H_4 , chamada de seletividade em C_2 (S_{C_2}), foi calculada por:

$$S_{C_2} = \frac{(n_{C_2H_6})_s + (n_{C_2H_4})_s}{(n_{C_2H_6})_s + (n_{C_2H_4})_s + (n_{CO})_s + (n_{CO_2})_s} \quad (71)$$

Cálculo da conversão de O_2

O mesmo raciocínio pode ser feito para o cálculo da quantidade de O_2 que reage. No entanto, parte de oxigênio transforma-se em H_2O e no sistema reacional utilizado neste trabalho, a água não foi identificada e quantificada. Desta forma, não temos como calcular a conversão de O_2 pelo procedimento do mecanismo de reação.

No entanto, a conversão de oxigênio pode ser calculada a partir da quantidade de oxigênio medida no ensaio realizado à temperatura ambiente e a quantidade de oxigênio de saída do reator em cada cromatograma, conforme equação:

$$X_{O_2} = \frac{(n_{O_2})_{reage}}{(n_{O_2})_e} = \frac{(n_{O_2})_e - (n_{O_2})_s}{(n_{O_2})_e} \quad (72)$$

Taxa de reação

Para um reator contínuo de mistura, a equação da taxa média de reação é dada por:

$$-r_A = \frac{F_{A0} - F_A}{w} \quad (73)$$

A partir da definição da conversão, tem-se a seguinte expressão:

$$F_A = F_{A0} (1 - X_A) \quad (74)$$

Substituindo (74) em (73):

$$-r_A = \frac{X_A F_{A0}}{w} \quad (75)$$

O fluxo F_A pode ser obtido da seguinte relação:

$$F_A = C_A \cdot v \quad (76)$$

Considerando-se a mistura com comportamento ideal, a concentração C_A pode ser calculada como:

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT} = \frac{y_A P}{RT} \quad (77)$$

Substituindo (77) em (76):

$$F_A = \frac{y_A P v}{RT} \quad (78)$$

Para a condição inicial:

$$F_{A_0} = \frac{(y_A)_0 P v}{RT_0} \quad (79)$$

substituindo (79) em (75):

$$r_A = \frac{(y_A)_0 P v X_A}{w RT_0} \quad (80)$$

A fração molar de um componente A em uma corrente é dada por:

$$y_A = \frac{n_A}{\sum_{i=1}^j n_i} \quad (81)$$

A expressão da taxa de uma reação estequiométrica é dada por:

$$r_{CH_4} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \prod_i C_i^{\alpha_i} \quad (82)$$

Com os valores de taxa de reação em diferentes temperaturas, é possível linearizar a expressão (82) e obter a seguinte expressão:

$$\ln(r_{CH_4}) = \ln(A) - \left(\frac{E}{R}\right)\frac{1}{T} + \sum_i \alpha_i \ln(C_i) \quad (83)$$

Se fizermos o gráfico dos valores de $\ln(r_{CH_4})$ vs. $(1/T)$, o coeficiente linear fornece o valor de $A + \sum_i \alpha_i \ln(C_i)$ e o coeficiente angular fornece o valor de $-E/R$. Como R é a constante universal dos gases, é possível obter diretamente o valor da energia de ativação E da reação sobre cada catalisador analisado. No entanto esse procedimento é válido quando se tem apenas uma reação estequiométrica simples ocorrendo. Para um sistema de reações estequiométricas, não há um valor único de energia de ativação, uma vez que cada reação estequiométrica tem um valor. No entanto, no caso de ajuste linear dos dados a energia de ativação calculada através deste procedimento é só uma energia de ativação aparente.

Desativação dos catalisadores

A perda da atividade catalítica é devido à sinterização, que é a diminuição da área superficial da fase ativa, resultante da exposição prolongada do material a temperaturas elevadas. A área superficial da fase ativa pode diminuir por aglomeração cristalina, crescimento de metal suportado sobre o suporte ou por diminuição ou fechamento dos poros internos do material. Uma mudança na estrutura superficial pode resultar também da recristalização superficial ou da formação e/ou eliminação de defeitos superficiais (sítios ativos) (Fogler, 1999).

A atividade de um catalisador num tempo t é definida como a razão entre a taxa de reação neste tempo t e a taxa de reação no início (t igual a zero):

$$a(t) = \frac{-r'_A(t)}{-r'_{A(t=0)}} \quad (84)$$

Desta forma, a equação da taxa de reação pode ter um termo adicional: a atividade do catalisador:

$$-r'_A = a(t).k(T).f(C_A, C_B, \dots) \quad (85)$$

onde: $a(t)$ é a atividade catalítica, dependente do tempo;

$k(T)$ é a taxa de reação específica, dependente da temperatura;

C_i é a concentração em fase gasosa de reagentes, produtos ou contaminantes.

A taxa de decaimento é dada por r_d :

$$-r_d = \frac{da}{dt} = a(t)k_d(T).h(C_A, C_B, \dots) \quad (86)$$

onde: k_d é a constante de decaimento específica;

$h(C_i)$ é a dependência funcional de r_d em relação às concentrações das espécies reagentes. Normalmente esta funcionalidade é independente das concentrações ($h=1$) ou uma função linear das concentrações ($h=C_i$)

Embora outras formas de decaimento de taxa existam, uma das mais comuns é de segunda ordem em relação à atividade:

$$r_d = -\frac{da}{dt} = k_d.a^2 \quad (87)$$

No tempo inicial, a atividade tem valor 1. Integrando a equação (87) com essa condição obtém-se:

$$a(t) = \frac{1}{1 + k_d t} \quad (88)$$

Para um reator contínuo a taxa de reação pode ser calculada através da seguinte relação:

$$r(t) = \frac{F_{A0}.X}{w} = \frac{v_{A0}.C_{A0}.X(t)}{w} = \frac{1}{1 + k_d t} r_0 \quad (89)$$

$$r(t) = \frac{v_{A0}.N_{A0}.X(t)}{V_l w} = \frac{r_0}{1 + k_d t} \quad (90)$$

Isolando $X(t)$:

$$X(t) = \frac{r_0 \cdot w \cdot V_l}{v_{A0} \cdot N_{A0}} \left(\frac{1}{1 + k_d t} \right) \quad (91)$$

Invertendo e rearranjando:

$$\frac{1}{X} = \frac{v_{A0} \cdot N_{A0}}{r_0 \cdot w \cdot V_l} + \frac{v_{A0} \cdot N_{A0} \cdot k_d}{r_0 \cdot w \cdot V_l} t \quad (92)$$

onde:

$r(t)$ – taxa de reação num tempo t qualquer;

r_0 – taxa de reação no tempo t igual a zero;

V_l – volume do loop (1 mL);

Conforme equação (92), se fizermos um gráfico de $1/X$ vs. t , devemos obter uma reta com os coeficientes angular e linear fornecendo os valores da constante de decaimento k_d .

Todo o procedimento apresentado foi realizado para uma taxa de atividade de segunda ordem. Para outras ordens, o procedimento é similar. Para uma ordem de reação genérica n , com n diferente de 1:

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^n \quad (93)$$

Desenvolvendo, chega-se a:

$$a^{n-1} = \frac{1}{1 - k_d t(1 - n)} \quad (94)$$

De mesma forma, se plotarmos um gráfico de $1/X$ vs. t , devemos obter uma reta, no entanto são dois os valores desconhecidos (a ordem de reação n e a constante de decaimento).

Para um modelo de primeira ordem, a equação (94) não é válida e realizando o mesmo procedimento realizado na equação (88), chega-se a:

$$\ln(X) = \ln\left(\frac{r^0 w}{\nu C_{A0}}\right) - k_d t \quad (95)$$

Desta forma, plotando $\ln(X)$ vs. t , o coeficiente angular fornecerá diretamente o valor de k_d .